

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-513129

(P2003-513129A)

(43) 公表日 平成15年4月8日(2003.4.8)

| (51) Int.Cl. ¹ | 識別記号 | P I | フィート(参考) |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------|--|
| C 0 8 G 77/38 | | C 0 8 G 77/38 | 4 C 0 8 3 |
| A 6 1 K 7/00 | | A 6 1 K 7/00 | E 4 H 0 0 3 |
| | | | J 4 J 0 0 2 |
| | | | M 4 J 0 3 5 |
| | | | N |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21) 出願番号 | 特願2001-533881(P2001-533881) | (71) 出願人 | モナ・インダストリーズ・インコーポレーテッド |
| (86) (22) 出願日 | 平成12年10月26日(2000.10.26) | | アメリカ合衆国ニュージャージー州07544, バターソン, イースト・トゥエンティフォース・ストリート 78 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成14年4月19日(2002.4.19) | (72) 発明者 | ゴームレー, ジョン・エル |
| (86) 国際出願番号 | P C T / U S 0 0 / 4 1 5 5 8 | | アメリカ合衆国, ニュージャージー州 07432 ミッドランド・パーク, ヒルサイド・アベニュー 52 |
| (87) 国際公開番号 | W O 0 1 / 0 3 0 8 8 6 | (74) 代理人 | 弁理士 鈴江 武彦 (外3名) |
| (87) 国際公開日 | 平成13年5月3日(2001.5.3) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 0 9 / 4 2 7, 2 1 6 | | |
| (32) 優先日 | 平成11年10月26日(1999.10.26) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 双性イオン性シロキサンポリマーおよびそれから生成されたイオン架橋ポリマー

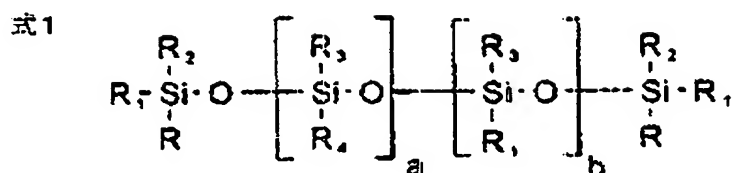
(57) 【要約】

増粘したゲル状コンシステンシーのイオン架橋シリコーンポリマーは、ジアミノ含有ポリシロキサンをイタコン酸もしくはそのエステル誘導体、置換もしくは非置換の環式酸無水物、置換もしくは非置換の共役オレフィン酸またはそれらの混合物と、高められた温度で、低分子量シリコーン油もしくは他の溶媒の存在下で、ゲル状コンシステンシーのイオン架橋双性イオン性シロキサンポリマーが生成するまで反応させることにより作られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式1：

【化1】



(ここで、

Rは、同一または異なり、R₂または-O R₂（ここで、R₂は、水素またはアルキル）から選ばれ、

R₁は、同一または異なり、R、R₂、および式-F₁-NR₅-F-NH₂のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つのR₂基は、ジアミノ含有基であり、F₁は、1～12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、Fは、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、R₅は、水素または低級アルキルであり、

R₂は、同一または異なり、Rまたは置換もしくは非置換のアルキル、アリールおよびオレフィン（ビニル）から選ばれ、

R₃およびR₄は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリーレン、アラルキルもしくはアルケニルであり、

aは、0から10,000までの整数であり、

bは、10から10,000までの整数であり、ただしペンダントR₁基がジアミノ含有基であるとき、aは0であり得るか、またはaおよびbは、少なくとも1：1ないし約200：1のa：bの比で存在する）で示されるジアミノ含有ポリシロキサンを（B）イタコン酸および／またはそのトリアルキルシリルエステル誘導体、置換もしくは非置換の環式酸無水物、置換もしくは非置換の共役オレフィン酸およびそれらの混合物から選ばれる酸含有反応体と、高められた温度で、（C）低分子量シリコーン油または他の溶媒の存在下に、カルボン酸並び

に2級および／または3級アミノ基の双方を含有するゲル状コンシステンシーのイオン架橋双性イオン性シロキサンポリマーを生成させるに十分な時間反応させることを包含する増粘したゲル状コンシステンシーのイオン架橋組成物の製造方法。

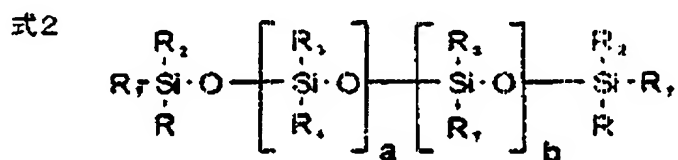
【請求項2】 該酸含有反応体が、イタコン酸、イタコン酸のトリアルキルシリル基エステル誘導体、またはそれらの混合物である請求項1に記載のイオン架橋組成物の製造方法。

【請求項3】 該置換または非置換の環式酸無水物が、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、イタコン酸無水物、オクテニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、およびオクタデセニルコハク酸無水物からなる群の中から選ばれる請求項1に記載のイオン架橋組成物の製造方法。

【請求項4】 該置換もしくは非置換の共役オレフィン酸が、不飽和カルボン酸である請求項1に記載のイオン架橋組成物の製造方法。

【請求項5】 低分子量シリコン油もしくは他の溶媒少なくとも5重量%、および式2

【化2】



(ここで、

Rは、同一または異なり、R₂または-O R₉ (ここで、R₉は、水素またはアルキル) から選ばれ、

R₁は、同一または異なり、R、R₂、および式-F₁-NR₃-F-NH₂のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つのR₁基は、ジアミノ含有基であり、F₁は、1～12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、Fは、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、R₃は、水素または低級アルキルであり、

R_2 は、同一または異なり、 R または置換もしくは非置換のアルキル、アリールおよびオレフィン（ビニル）から選ばれ、

R_3 および R_4 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリーレン、アラルキルもしくはアルケニルであり、

a は、0から10,000までの整数であり、

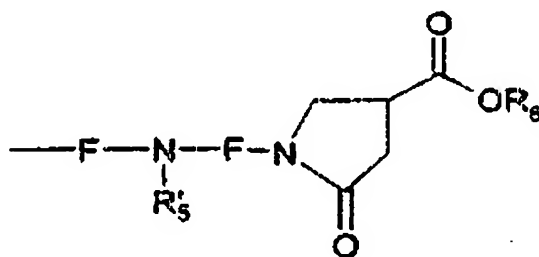
b は、10から10,000までの整数であり、ただしペンダント R_1 基がジアミノ含有基であるとき、 a は0であり得るか、または a および b は、少なくとも1:1ないし約200:1の $a:b$ の比で存在し、

R_7 は、同一または異なり、 R_1 または下記（a）、（b）もしくは（c）から選ばれる基から選ばれ、ただし、少なくとも1つの R_7 基は、

（a）約1当量のイタコン酸もしくはそのエステルをジアミン基の1級アミンと反応させる場合に、式3で示される一般構造のピロリドン含有基：

【化3】

式3



（ここで、 R'_5 は、水素、低級アルキルまたは式3 aで示される基であり、ただし、1当量を超えるイタコン酸もしくはそのエステルが式1を含有する反応混合物に仕込まれたとき、 R'_5 は、式3 aで示される基を含み得、

【化4】

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{O} = \text{O} \quad \quad \text{O} = \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{R}_1 \quad \quad \text{R}_2 \end{array}$$

Fは、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンである)：

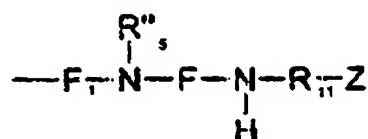
【化5】

$$\text{---F---}\overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---F---}\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---R}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---OH}$$

F_1 および \underline{F} は、上に定義した通り) ;

【化6】

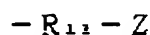
式5



(ここで、

R''は、水素、低級アルキル、または式5aで示される基であり、ただし1当量を超える共役オレフィン酸を式1を含有する反応混合物に仕込んだ場合、R''は式5aで示される基である：

式5a：



(ここで、

R₁₁は、エチレンまたは置換エチレンであり：

Zは、-CO₂Hまたは-SO₃Hであり；

FおよびF₁は、上に定義した通りである)から選ばれる)で示される増粘されたゲル状コンシステンシーのイオン架橋組成物成分を含む双性イオン性シロキサンポリマー組成物を包含するイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【請求項6】 式2で示される組成物の基R₇が、R₁または(a)から選ばれ、ただし少なくとも1つのR₇は(a)から選ばれる請求項5に記載のイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【請求項7】 少なくとも1つのR₇基が(a)から選ばれる基であり、R₅が水素または低級アルキルである請求項5に記載のイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【請求項8】 少なくとも5重量%の低分子量シリコーン油を含む請求項5に記載のイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【請求項9】 少なくとも5重量%の低分子量シリコーン油を含む請求項7に記載のイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【請求項10】 aおよびbが約15：1ないし約25：1のa：bの比で存在する請求項7に記載のイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【請求項11】 約95重量%から75重量%までの低分子量シリコーン油

または他の溶媒を含む請求項7に記載のイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【請求項12】 請求項5に記載のイオン架橋ポリシロキサンを含む毛髪固定剤、毛髪およびボディシャンプー、スキンクリームおよびローション、制汗剤、デオドラント、日焼け止め剤、自己日焼け剤、リップ製剤、パーソナルワイブ、皮膚パッチ、経皮パッチおよびカラー化粧品からなる群の中から選ばれる化粧料。

【請求項13】 該化粧料が請求項6に記載の組成物を含む請求項12に記載の化粧料。

【請求項14】 該化粧料が請求項7に記載の組成物を含む請求項12に記載の化粧料。

【請求項15】 請求項5に記載のイオン架橋ポリシロキサン組成物を含む、金属および非金属基材用コーティング材料。

【請求項16】 該組成物が請求項6に記載の組成物を含む請求項15に記載の金属および非金属基材用コーティング材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、双性イオン性(zwitterionic)シロキサンポリマーに係り、より具体的には、シリコーン油または他の溶媒を増粘させるために使用されるゲル状コンシステンシーの双性イオン性シロキサンポリマーおよびイオン架橋変性アミノ官能性ポリシロキサンポリマーに関する。架橋は、三次元ネットワークにおけるポリマーストランドの連結である。イオン結合(ionic cross-link)は、最終ゲル粘度がまた温度およびイオン強度に依存し得、それにより追加の後処理が可能となるので、好ましい。

【0002】

発明の背景

種々の双性イオン含有シランおよびシロキサンポリマーが知られており、それらのいくつかを使用することにより、シロキサゲルおよび固体ゴムの生成を伴う架橋が提供されることが見いだされている。しかしながら、イオン架橋によってゲルを生成するものとして従来開示されているシロキサンポリマーは、ゲルおよび固体ゴムを達成するために十分な架橋を行わせるポリマーを製造することの困難性およびコストのために、特別の試薬の使用を必要とする。

【0003】

例えば、ある種のエラストマーシリコーン双性イオンモノマーが1985年6月25日にキャンベルらに発行された米国特許第4,525,567号に開示されている。イオン架橋性を示し、ゲルまたは固体ゴムを生成するこの開示された双性イオンモノマーは、スルトン系双性イオンモノマーであると特性決定されているのに対し、これとは対照的に本発明の組成物は、硫酸フリーのアミド酸もしくはピロリドンカルボキシに基づく双性イオンモノマーである。キャンベルらの生成物と、反応をシリコーン油または他の好ましい溶媒の存在下で行い得る本発明とは、さらなる区別が存在する。

【0004】

1976年5月11日にプリュードデマンに発行された米国特許第3,956

、353号には、アミノ官能性シランと環式酸無水物との反応生成物が開示されている。しかしながら、これらの反応体は、本発明の反応体のアミノ官能基とは異なるビニルベンジル官能性アミンに限定されており、そのような置換は必要とされていない。さらに、この特許に開示されている生成物は、低分子量モノマーであり、これは、本発明で開示される増粘性組成物とは対照的に、水性もしくはアルコールカップリング剤組成物である。

【0005】

ホーロランらの米国特許第5,008,424号は、研磨組成物に使用するための、アミノ官能性シロキサンと環式酸無水物の反応生成物に基づく双性イオン性アミノ官能性シロキサンを開示している。しかしながら、ホーロランらは、低いし中分子量流体を開示するだけであって、高分子量双性イオン流体またはその溶媒増粘特性については触れていない。

【0006】

シュルツらの米国特許第5,654,362号は、架橋シリコーンエラストマー、特に低分子量シリコーン油の存在下で白金により触媒された水素化シリコーン含有流体とアルファ、オメガージエンの反応を利用することにより増粘されたシリコーン油および溶媒を開示している。本発明は、双性イオンの架橋された系が分子間および／または分子内分子非共有結合により生成するという点で異なる。シュルツらは、さらに、追加の低分子量油が添加されたとき、ゲルが剪断下で機械的に強制的にペーストまたは粉末とされることを必要としている。シュルツらとは異なり、本発明においては、ゲルコンシステンシーは一部において温度に関係し、追加のシリコーン油または溶媒は、さらなる希釈が必要とされるときに加熱しながら添加することができる。

【0007】

かくして、本発明は、増粘されたシリコーン油組成物に関し、典型的な先行技術に対して新規でユニークな利点を提供し、これは以下明らかとなろう。

【0008】

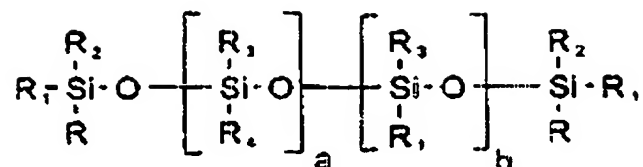
発明の簡潔な概要

我々の発明は、(A)一般式(式1)：

式1

【化7】

式1



(ここで、

Rは、同一または異なり、R₂または-O R₂（ここで、R₂は、水素またはアルキル）から選ばれ、

R₃は、同一または異なり、R、R₂、および式-F₁-N R₅-F-NH₂のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つのR₃基は、ジアミノ含有基であり、F₁は、1～12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、Fは、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、R₅は、水素または低級アルキルであり、

R₄は、同一または異なり、Rまたは置換もしくは非置換のアルキル、アリールおよびオレフィン（ビニル）から選ばれ、

R₃およびR₄は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリーレン、アラルキルもしくはアルケニルであり、

aは、0から10,000までの整数であり、

bは、10から10,000までの整数であり、ただしペンダントR₃基がジアミノ含有基であるとき、aは0であり得るか、またはaおよびbは、少なくとも1：1ないし約200：1のa：bの比で存在する）で示されるジアミノ含有ポリシロキサンを（B）イタコン酸および／またはそのトリアルキルシリルエステル誘導体、置換もしくは非置換の環式酸無水物、アクリル酸もしくはそのエステルまたはビニルリン酸のような置換もしくは非置換の共役オレフィン酸およびそれらの混合物から選ばれる酸含有反応体と、高められた温度（好ましくは約25℃から約150℃まで）で反応させてカルボン酸並びに2級および／または

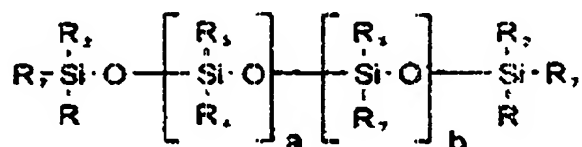
3級アミノ基の双方を含有する増粘されたゲル状コンシステンシーのイオン架橋双性イオン性シロキサンポリマーを生成させることにより調製される増粘されたゲル状コンシステンシーの新規イオン架橋ポリシロキサン組成物に関する。任意に、この反応は、(C) 低分子量シリコン油または他の溶媒の存在下に行われ、これは、付加的に、シリコン油または他の溶媒をゲル状コンシステンシーまで増粘させる新規な方法を包含する。

【0009】

本発明のイオン架橋ポリシロキサン組成物は、式2：

【化8】

式2



(ここで、

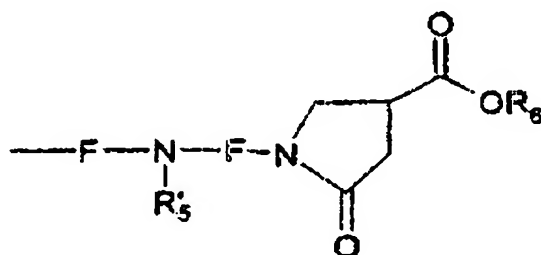
R 、 R_2 、 R_1 、 R_4 、 a および b は、上に定義した通り、

R_7 は、同一または異なり、 R_1 または下記(a)、(b)もしくは(c)から選ばれる基から選ばれ、ただし、少なくとも1つの R_7 基は、

(a) 約1当量のイタコン酸もしくはそのエステルをジアミン基の1級アミンと反応させる場合に、式3で示される一般構造のピロリドン含有基：

【化9】

式3

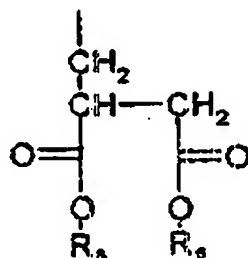


(ここで、 R_5 は、水素、低級アルキルまたは式3aで示される基であり、ただし、1当量を超えるイタコン酸もしくはそのエステルが式1を含有する反応混

合物に仕込まれたとき、 R' は、式3aで示される基を含み得、

【化10】

式3a



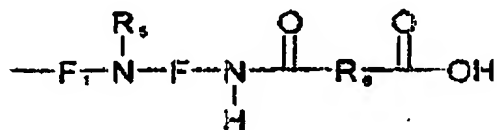
(ここで、 R_6 は、H、Mまたはトリアルキルシロキシであり、Mは、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム塩から選ばれるカチオンである)

F_1 およびFは、上に定義した通り)；

(b) 約1当量の環式無水物反応体を用いた場合に、式4で示される一般構造の基：

【化11】

式4



(ここで、

R_7 は、置換もしくは非置換の、分枝もしくは非分枝のアルキレン基、

R_8 は、水素または低級アルキル、

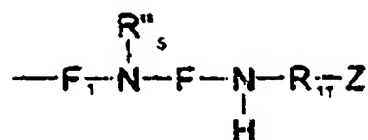
F_1 およびFは、上に定義した通り)；

(c) 約1当量の共役オレフィン酸を用いた場合に、式5の一般構造の基

：

【化12】

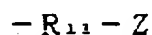
式5



(ここで、

R''_sは、水素、低級アルキル、または式5 aで示される基であり、ただし1当量を超える共役オレフィン酸を式1を含有する反応混合物に仕込んだ場合、R''_sは式5 aで示される基である：

式5 a：



(ここで、

R₁₁は、エチレンまたは置換エチレンであり：

Zは、 $\text{---CO}_2\text{H}$ または $\text{---SO}_3\text{H}$ であり；

FおよびF₁は、上に定義した通りである) から選ばれる) で表される双性イオン性シロキサンポリマー組成物成分(以下、「アイオノマー」という)を含む。

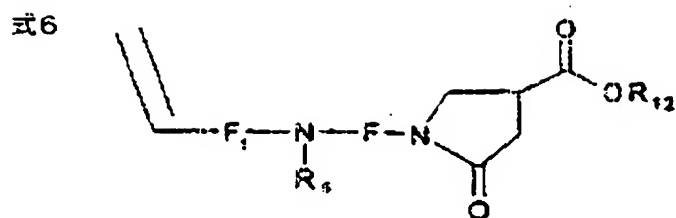
【0010】

本発明のイオン架橋ポリシロキサン組成物は、少なくとも5重量%の低分子量シリコーン油、好ましくは揮発性シリコーン油を含むが、不揮発性シリコーン油および/またはシリコーン不含有溶媒を用いることもできる。

【0011】

本発明のさらに他の側面において、(A) ポリシロキサン鎖上に1またはそれ以上の末端もしくは側部ハイドライド(terminal or lateral hydride)を有するオルガノシリコーンハイドライド含有流体もしくは組成物を(B) 当該アルキレン結合が2級または3級アミノ基により遮られているところの式6により表される末端アルケニル含有ピロリドンエステル：

【化13】



(ここで、

R_5 は、水素または低級アルキル；

R_{12} は、トリアルキルシリルエステル；

F_1 および F は、上に定義した通り)

と、(C) 貴金属触媒、好ましくは可溶性白金の存在下で、高められた温度（好ましくは約65℃～130℃）で、該シリコーン流体または他の組成物のハイドライド基を該オレフィン系ピロリドンエステルと、(D) 場合において、さらに低分子量シリコーン油の存在下で、反応させ、好ましくは実質的に完全に反応させるに十分な時間反応させ、ついでトリアルキルシリルエステルを加水分解して双性アイオノマーを生成させることによってイオン架橋ポリシロキサンゲルを生成させるために好適な双性イオン性シリコーンポリマーを調製するための代替方法が提供される。

【0012】

さらなる態様において、イオン架橋シリコーンゲルは、場合に応じて加熱を伴って、追加の低分子量シリコーン油もしくは他の溶媒および／または化粧料または他の成分と混合することができる。

【0013】

我々のこれらのおよび他の目的は、以下の詳細な記述を考慮することにより明らかとなるであろう。

【0014】

好ましい態様の説明

ゲル状コンシステンシーのイオン架橋ポリシロキサン組成物は、低分子量線状もしくは分枝ポリシロキサンの存在下で、アミノおよびカルボキシル含有双性イ

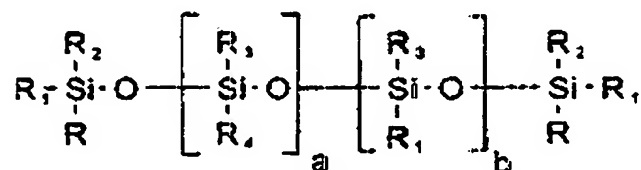
オン性ポリシロキサン（アイオノマー）間にイオン架橋を形成することにより調製される。シリコンアイオノマー含有組成物は、場合により、加熱を伴って追加の低分子量ポリシロキサンで希釈することができる。5ないし95重量%の、好ましくは5ないし25重量%のイオン架橋双性イオン性ポリシロキサン、および95ないし5重量%の、好ましくは95ないし75重量%の他の成分、特に、以下説明する低分子量の揮発性および不揮発性シリコンおよび他の溶媒を含有する好適なシリコン組成物は、広範な粘度範囲を有する均一なゲルを生成する。シリコンゲルは、透明性、チキソトロピー、剪断減粘性(shear thinning)、熱可塑性等の優れた性質を有し、皮膚上で滑らかに広がり得る。これらは、化粧品および医薬品において基油として適用され得る。本発明のシリコンアイオノマー含有組成物は、皮膚に容易に刷り込むことができるというユニークな性質を有し、改善されたサブスタンティブ性(substantivity)および耐水性を提供する。これらの物質は、また、制汗剤やデオドラント化粧品のような固形化粧品における使用に理想的であり、また工業用シリコンから向上した耐久性および性能を要求する用途における使用に好適である。

[0015]

本発明の新規イオン架橋ポリシロキサン組成物は、(A)一般式(式1)：

[化14]

式1



(ここで、

Rは、同一または異なり、R₂または-O R₉（ここで、R₉は、水素またはアルキル）から選ばれ、

R₁は、同一または異なり、R、R₂、および式-F₁-NR₅-F-NH₂のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つのR₁基は、ジアミノ含有

基であり、 F_1 は、1～12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 F は、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 R_3 は、水素または低級アルキルであり、

R_2 は、同一または異なり、 R または置換もしくは非置換のアルキル、アリールおよびオレフィン（ビニル）から選ばれ、

R_3 および R_4 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリーレン、アラルキルもしくはアルケニルであり、

a は、0から10,000までの整数であり、

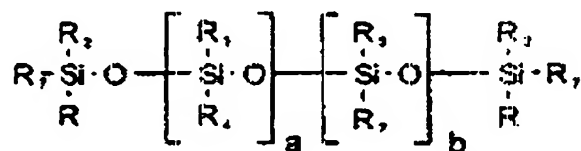
b は、10から10,000までの整数であり、ただしペンダント R_1 基がジアミノ含有基であるとき、 a は0であり得るか、または a および b は、少なくとも1:1ないし約200:1の $a:b$ の比で存在する)で示されるキャップされまたはキャップされていないジアミノ含有ポリシロキサンを(B)イタコン酸および/またはそのトリアルキルシリルエステル誘導体、置換もしくは非置換の環式酸無水物、置換もしくは非置換の共役オレフィン酸およびそれらの混合物のような酸含有反応体と、高められた温度、好ましくは約25℃から約150℃までの温度で、反応させてカルボン酸並びに2級および/または3級アミノ基の双方を含有するゲル状コンシステンシーのイオン架橋双性イオン性シロキサンポリマーを生成させることによって調製することができる。この反応は、低分子量シリコーン油または他の溶媒の存在下で行われ、これは、さらにシリコーン油または他の溶媒をゲル状コンシステンシーまで増粘させる新規な方法を包含する。

【0016】

本発明のイオン架橋ポリシロキサン組成物は、式2：

【化15】

式2



(ここで、

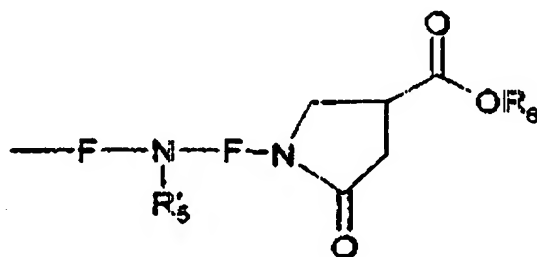
R 、 R^2 、 a および b は、上に定義した通り：

R_7 は、同一または異なり、 R_1 または下記 (a)、(b) もしくは (c) から選ばれる基から選ばれ、ただし、少なくとも1つの R_7 基は、

(a) 約1当量のイタコン酸もしくはそのエステルをジアミン基の1級アミンと反応させる場合に、式3で示される一般構造のピロリドン含有基：

【化16】

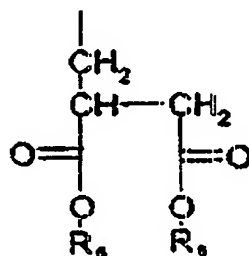
式3



(ここで、 R'_s は、水素、低級アルキルまたは式3aで示される基であり、ただし、1当量を超えるイタコン酸もしくはそのエステルが式1を含有する反応混合物に仕込まれたとき、 R'_s は、式3aで示される基を含み得、

【化17】

式3a



(ここで、

R_6 は、H、Mまたはトリアルキルシロキシであり、Mは、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム塩から選ばれるカチオンであり、

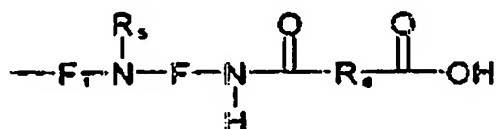
F_1 は、1～12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、

F は、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンである）：

(b) 約1当量の環式無水物反応体を用いた場合に、式4で示される一般構造の基：

【化18】

式4



(ここで、

R_4 は、置換もしくは非置換の、分枝もしくは非分枝のアルキレン基、

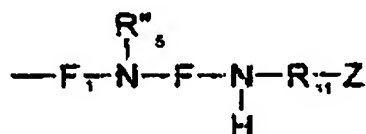
R_3 は、水素または低級アルキル、

F_1 および F は、上に定義した通り）；および

(c) 約1当量の共役オレフィン酸を用いた場合に、式5の一般構造の基：

【化19】

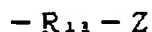
式5



(ここで、

R''_3 は、水素、低級アルキル、または式5aで示される基であり、ただし1当量を超える共役オレフィン酸を式1を含有する反応混合物に仕込んだ場合、 R''_3 は式5aで示される基である：

式5a：



(ここで、

R_{11} は、エチレンまたは置換エチレンであり：

Zは、 $-\text{CO}_2\text{H}$ または $-\text{SO}_3\text{H}$ であり；

FおよびF₁は、上に定義した通りである）から選ばれる）で示される本発明のキャップされまたはキャップされていない双性イオン性シロキサンポリマー成分を含む。

【0017】

キャップされまたはキャップされていない双性イオン性クラスのポリシロキサンを含有するゲル状コンシステンシーの新規イオン架橋組成物は、驚くべきことに、しかも予期せざることに、それぞれ1級アミン基を含有しなければならない1またはそれ以上の官能性ジアミン基を有する対応するキャップまたは非キャップのシリコン組成物もしくは流体を、官能性ジアミン基当たりほぼ化学量論量の、好ましくは約0.8~1.2当量のイタコン酸もしくはそのエステル、置換もしくは非置換の環式酸無水物並びに置換もしくは非置換の共役オレフィン酸またはそれらの混合物等の酸含有反応体と、高められた温度で、実質的にすべてのイタコン酸またはそのエステルのような酸反応体が官能性1級アミン基と反応するに十分な時間反応させることにより容易かつ直接的に調製することができる。好ましくは、本反応は、揮発性または不揮発性シリコン油または他の溶媒の存在下で行われる。一般に、官能性1級アミン基約0.5から約2.5、好ましくは約0.8から約1.2当量のイタコン酸またはそのエステルのような酸反応体が、ジアミノ官能基含有シリコン流体と反応され、その際、例えば、実質的にすべてのイタコン酸と好ましくはすべての官能性1級アミン基が反応し、ピロリドン含有官能性カルボキシル基および／またはそのエステルもしくは塩のような少なくとも1つの官能性カルボキシル基を有するポリシロキサン組成物が生成する。

【0018】

上記反応は、所望により、希釈せずに(neat)、または95重量%までの低分子量線状もしくは環式ポリシリコン油、アルコール、炭化水素溶媒、塩素化炭化水素等の不活性溶媒中で、25℃から約175℃までの高められた温度、好ましくは約40℃から約130℃までの温度で行うことができ、より好ましい温度は、酸反応体の選択に依存する。本反応は容易に進行し、本明細書に記載したイタ

コン酸もしくはそのエステルまたは他の酸反応体と利用し得る官能性1級アミン基との、適切であればピロリドン基を生成する環化を含む一般に完全な反応は、約1時間から5時間で生じる。アミンおよび酸値を測定するルーチンの分析技術並びに粘度、色並びに水および／またはアルコール発生をモニターすることは、反応の完結を決定するために用いることができる。

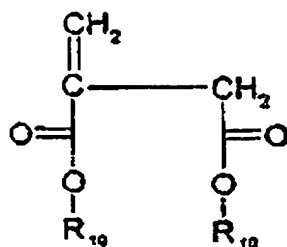
【0019】

本発明の実施に従い使用するための1級アミン基を含有しかつ所望により末端で、側部で、または末端および側部の双方でアルキレン結合を介してシリコンに結合していてもよい1またはそれ以上の官能性ジアミン基を有する好適なキャップまたは非キャップ官能性ジアミンシリコン流体は、よく知られており、例えば、ダウ・コーニング、ジェネラル・エレクトリック・ウイトコおよび信越から市販されている。例示的な好適な官能性ジアミンシリコン流体は、例えば、信越からのKF393のようなアミノエチルアミノプロピル官能性シリコン流体およびダウ・コーニングからのX2-8107およびQ2-8220のようなアミノエチルアミノイソプロピル官能性シリコン流体等の1またはそれ以上のアミノアルキルアミノアルキレンキャップ官能基を有するシリコン流体である。好適な非キャップシリコン流体は、信越からのKF857のようなアルコキシもしくはヒドロキシ末端シリコン流体、および他のメトキシ末端アミノエチルアミノプロピル官能性シリコン流体を含む。本発明ゲル状コンシステンシーの双性イオン性カルボキシル含有官能性ポリシロキサン製造に使用することができるシリコン流体もしくは組成物の当量重量は重要ではないが、好適な組成物は、10,000またはそれ以上の当量重量を有し得、しかし約500ないし約5,000の当量重量を有するシリコン流体が一般に好ましい。

【0020】

上に述べたように、本発明の組成物のピロリドン含有カルボキシル官能性双性イオン性ポリシロキサン成分は、ジアミン基のそれぞれが1級アミンを含有しなければならないところのジアミノ官能性シリコン流体をイタコン酸またはその誘導体と反応させることにより容易に調製される。イタコン酸（メチレンコハク酸）は、式：

【化20】



(ここで、

R_{10} は、同一または異なり、水素、低級アルキル（1～6個の炭素原子）またはトリアルキルシリル）で表される化合物である。

【0021】

化合物イタコン酸は、ローズ・ブーランおよびファイザー・ケミカルズ・ディビジョンから市販されており、他方そのエステル誘導体は、N. C. , グリーンズポロのモルフレックス社から入手できる。これら化合物は、既知の発酵技術により製造されるが、化学合成方法も知られている。

【0022】

上に述べたように、ゲル状コンシステンシーの双性イオン性ポリシロキサン含有組成物は、本明細書で記載した1級アミン基を含有する1またはそれ以上の官能性ジアミン基を有する対応するキャップおよび非キャップシリコーン組成物を環式酸無水物反応体と、約25℃から約120℃までの高められた温度で、低分子量揮発性および不揮発性シリコーンまたは他の溶媒の存在下で反応させることによっても調製される。しかしながら、無水物とアミンから生成したアミド酸反応生成物がイミドへ環化し始めるならば、延長された期間にわたる75℃を超える温度での反応は、生成物を負に改変し得る。式1の組成物との反応に好適な環式酸無水物は、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、イタコン酸無水物、オクテニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物、シトリカン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリイソブチレンコハク酸無水物または他の環式無水物からなる群の中から選ばれ、コハク酸無水物がここでの使用に好ましい物質である。

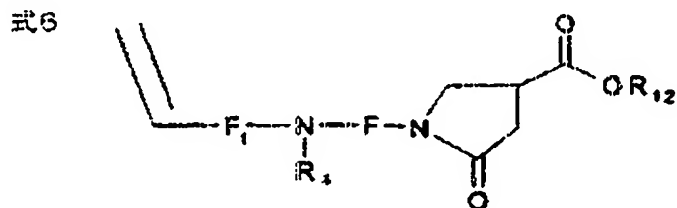
【0023】

本発明の実施に従い高められた温度で低分子量揮発性シリコンまたは他の溶媒の存在下での1またはそれ以上の官能性ジアミン基を有するキャップおよび非キャップシリコン組成物との反応にまた好適な共役オレフィン酸は、アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸のような不飽和カルボン酸を含む。

【0024】

本発明の他の側面において、ポリシロキサン鎖上に1またはそれ以上の末端もしくは側部ハイドライドを有するオルガノシリコンハイドライド含有流体もしくは組成物を、当該アルキレン結合が2級または3級アミノ基により遮られているところの式6により表される末端アルケニル含有ピロリドンエステル、特にトリアルキルシリルエステル；

【化21】



(ここで、

R_1 は、水素または低級アルキル；

R_{12} は、トリアルキルシリルエステル；

F_1 およびFは、上に定義した通り)と、貴金属触媒(VIII族金属)、好ましくは可溶性白金触媒の存在下で、高められた温度(好ましくは約65℃～130℃)で、該シリコン流体または他の組成物のハイドライド基を該オレフィン系ピロリドンエステルと、場合において、さらに低分子量シリコン油の存在下で、反応させ、好ましくは実質的に完全に反応させるに十分な時間反応させ、ついでトリアルキルシリルエステルを加水分解して双性アイオノマーを生成させることによってイオン架橋ポリシロキサゲルを生成させるために好適な双性イオン性シリコンポリマーを調製するための代替方法が提供される。

【0025】

ゲル状コンシステンシーを有する本発明のイオン架橋ポリシロキサン組成物の調製に用いて好適な低分子量シリコーン油は、好ましくは、不活性揮発性シリコーン油であるが、不揮発性シリコーン油および種々の非シリコーン不活性含有溶媒も使用することができる。

【0026】

低分子量シリコーン油という語は、(i) 低分子量線状および環式揮発性メチルシロキサン、(ii) 低分子量線状および環式揮発性および不揮発性アルキルおよびアリールシロキサン、および(iii) 低分子量線状および環式官能性シロキサンを含むことが意図されている。しかしながら、最も好ましいものは、低分子量線状および環式揮発性メチルシロキサン(VMS)である。

【0027】

VMS化合物は、平均単位式 $(\text{CH}_3)_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ (ここで、「a」は2~3の平均値を有する) に対応する。これら化合物は、 $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$ により結合されたシロキサン単位を含有する。代表的な単位は、単官能性「M」単位 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、および二官能性「D」単位 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ である。ジメチルシロキサンから具体的に構成されない二官能性単位は、D' 単位と呼ばれる。

【0028】

三官能性「T」単位 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ が存在すると、結果として分枝線状もしくは環式揮発性メチルシロキサンが生成する。四官能性「Q」単位 $\text{SiO}_{4/2}$ が存在すると、結果として分枝線状もしくは環式揮発性メチルシリコーンが生成する。

【0029】

線状VMSは、式 $(\text{CH}_3)_y\text{SiO} \{ (\text{CH}_3)_z\text{SiO} \}_x \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を有する。「y」の値は、0~5である。環式VMSは、式 $\{ (\text{CH}_3)_z\text{SiO} \}_x$ を有する。「z」の値は、3~6である。好ましくは、これらの揮発性メチルシロキサンは、約250℃未満の沸点および約0.65~5.0センチストークス (mm^2/s) の粘度を有する。

【0030】

代表的な線状揮発性メチルシロキサンは、100℃の沸点、 $0.65 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ を有するヘキサメチルジシロキサン (M)、152℃の沸点、 $1.04 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{Me}_3\text{SiOMe}_2\text{SiOSiMe}_3$ を有するオクタメチルトリシロキサン (MDM)、194℃の沸点、 $1.53 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_3$ を有するデカメチルトetraシロキサン (MD₂M)、229℃の沸点、 $2.06 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$ を有するドデカメチルペンタシロキサン (MD₃M)、245℃の沸点、 $2.63 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_3$ を有するテトラデカメチルヘキサシロキサン (MD₄M)、および270℃の沸点、 $3.24 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{SiMe}_3$ を有するヘキサデカメチルヘプタシロキサン (MD₅M) である。

【0031】

代表的な環状揮発性メチルシロキサンは、134℃の沸点および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_3$ を有する固体であるヘキサメチルシクロトリシロキサン (D₃)、176℃の沸点、 $2.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_4$ を有するオクタメチルシクロテトラシロキサン (D₄)、210℃の沸点、 $3.87 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_5$ を有するデカメチルシクロペンタシロキサン (D₅)、および245℃の沸点、 $6.62 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_6$ を有するドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D₆) である。代表的な分枝揮発性メチルシロキサンは、192℃の沸点、 $1.57 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}_4$ を有するヘプタメチル-3-(トリメチルシリル)-トリシロキサン (M₃T)、222℃の沸点、 $2.86 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および式 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}_5$ を有するヘキサメチル-3,3-ビス(トリメチルシリル)オキシ-トリシロキサン (M₄Q)、および式 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ を有するペンタメチル-1-(トリメチルシリル)オキシ-シクロトリシロキサン (MD₃) である。

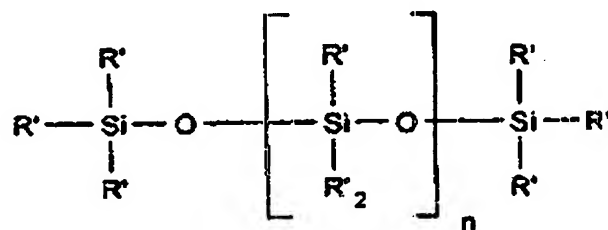
【0032】

上に述べたように、我々の方法は、低分子量線状および環式揮発性および不揮発性アルキルおよびアリールシロキサンを使用することも含む。代表的な線状ポリシロキサンは、式 $R'_y SiO(R'_2 SiO)_y SiR'_3$ の化合物であり、代表的な環式ポリシロキサンは、式 $(R'_2 SiO)_z$ の化合物であり、ここで、 R' は、1～20個の炭素原子のアルキル基、またはフェニルのようなアリール基である。「 y 」の値は、0～80、好ましくは0～20である。「 z 」の値は、0～9、好ましくは4～6である。これらのポリシロキサンは、一般に、約1～100センチストークス (mm^2/s) の範囲内の粘度を有する。

【0033】

他の代表的な低分子量不揮発性ポリシロキサンは、一般構造：

【化22】



(ここで、

n は、約1～100センチストークス (mm^2/s) の範囲内の粘度を有するポリマーを提供する値であり、

R' は、上に定義した通りであり、

R'_2 は、フェニルのようなアリール基である) を有する。典型的に、 n の値は、約80～375である。例示的ポリシロキサンは、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、およびポリジフェニルシロキサンである。

【0034】

低分子量官能性ポリシロキサンは、アクリルアミド官能性シロキサン流体、アクリレート官能性シロキサン流体、アミド官能性シロキサン流体、アミノ官能性シロキサン流体、カルビノール官能性シロキサン流体、カルボキシル官能性シロ

キサン流体、クロロアルキル官能性シロキサン流体、グリコール官能性シロキサン流体、ケタール官能性シロキサン流体、メルカプト官能性シロキサン流体、メチルエステル官能性シロキサン流体、ペルフルオロ官能性シロキサン流体、およびシラノール官能性シロキサン流体によって代表され得る。

【0035】

我々の発明は、低分子量不活性ポリシロキサンのみをも含有するイオン架橋ポリシロキサンに限定されるものではない。他のタイプの相溶性溶媒も双性イオン性シリコンによりゲル化させることができる。

【0036】

溶媒とは、他の物質を溶解し、懸濁させ、またはその物性を変化させるために工業的規模で使用される (i) 有機化合物、(ii) ケイ素原子を含有する化合物、(iii) 有機化合物の混合物、(iv) ケイ素原子を含有する化合物の混合物、または (v) 有機化合物とケイ素原子を含有する化合物との混合物を意味する。

【0037】

一般に、有機化合物は、好ましくは、不活性な芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、グリコール、グリコールエーテル、アルキルハライド、または芳香族ハライドである。いくつかの普通の有機溶媒の代表は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびグリセロールのようなアルコール、ペンタン、シクロヘキサン、ヘプタン、VM&P 溶媒、イソパラフィン溶媒およびミネラルスピリットのような脂肪族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ペルクロロエチレン、塩化エチルおよびクロロベンゼンのようなアルキルハライド、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキシレンのような芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、アセト酢酸エチル、酢酸アミル、イソ酪酸イソブチルおよび酢酸ベンジルのようなエステル、エチルエーテル、n-ブチルエーテル、テトラヒドロフランおよび1,4-ジオキサンのようなエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエ

チレングリコールモノブチルエーテルおよびプロピレングリコールモノフェニルエーテルのようなグリコールエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、メチルアミルケトンおよびジイソブチルケトンのようなケトン、鉱油、ガソリン、ナフサ、ケロセン、軽油、重油および原油のような石油炭化水素、スピンドル油およびタービン油のような潤滑油、並びにコーン油、大豆油、オリーブ油、菜種油、綿実油、イワシ油、ニシン油および鯨油のような脂肪油である。アセトニトリル、ニトロメタン、ジメチルイソソルビド、ジメチルホルムアミド、プロピレンオキシド、トリオクチルホスフェート、フルフラール、松根油、テレピン油およびm-クレゾールのような「他」の種々の有機溶媒も使用できる。

【0038】

我々は、さらに、溶媒という用語に、ウインターグリーン油、ペパーミント油、スベアミント油、メントール、バニラ、シナモン油、丁子油、ベイ油、アニス油、ユーカリ油、タイム油、ニオイヒバ油、ニクズク油、サグ油 (oil of sag)、カシヤ油、ココア、甘草、高フルクトースコーンシロップ、柑橘類油例えばレモン、オレンジ、ライムおよびグレープフルーツ、果実精例えばリンゴ、西洋ナシ、モモ、ブドウ、イチゴ、ラズベリー、チェリー、プラム、パイナップルおよびアプリコット、並びに酢酸シンナミル、シンナムアルデヒド、ギ酸オイゲニル、p-メチルアニソール、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アニスアルデヒドシトラール、ベラール(beral)、デカナール、バニリン、トリルアルデヒド、2, 6-ジメチルオクタナールおよび2-エチルブチルアルデヒド等の他の有用な着香剤揮発性着香剤のような揮発性着香剤を含めることを意図している。

【0039】

加えて、我々は、溶媒という語は、天然品および香油のような揮発性芳香剤を含むことを意図している。いくつかの代表的天然品および香油は、アンバークリース、ベンゾイン、シベット、丁子、リーフ油(leaf oil)、ジャスミン、マテ茶、ミモザ、ジャコウ、没薬、ニオイイリス、ビャクダン油およびベチベル油、芳香化学製品例えばサリチル酸アミル、アミルケイ皮アルデヒド、酢酸ベンジル、シトロネロール、クマリン、ゲラニオール、酢酸イソボルニル、アンブレット(amb

rette)および酢酸テルピニル、並びに種々の古典系香油例えばフローラルブーケ系、オリエンタル系、シプル(chypre)系、ウッディー系、柑橘系、カヌー系、レザー系、スパイス系およびハーブ系である。

【0040】

典型的に、我々は、ほぼ1：1のモル比のジアミノ含有ポリシロキサン¹の1級アミンと(A)イタコン酸またはそのエステル誘導体または(B)環式酸無水物または(C)共役オレフィン酸またはそれらの混合物とを用い、好ましくは低分子量揮発性メチルシロキサンの存在下で本方法を実施する。有用な物質は、本明細書に記載したジアミン含有ポリシロキサンまたは酸含有反応体のいずれかを過剰に用いて、主に双性イオン含有もしくは混合双性イオン含有ポリマーが結果生成物であるようにして、本方法を実施することによって得ることもできる。混合双性イオンは、本明細書では、双性イオン部位を含有するが、しかし過剰のアニオン性もしくはカチオン性のいずれかの最終電荷を有するポリマーと定義される。例えば、1：2のモル比のジアミノ含有ポリシロキサンの1級アミンと(A)イタコン酸またはそのエステル誘導体および/または共役オレフィン酸とは、反応して有用な物質を生成するであろう。2級アミンは3級アミンに変換され、これは等電点未満のカチオン性であるからである。(A)と(C)の対応する生成物は、正味でアニオン電荷を有する混合双性イオン性である。得られる生成物の粘度は、対応する1：1の比の生成物と比べて、少しないし大幅に減少する。組成物の残りは、一般に組成物の約5～95重量%、好ましくは75～95重量%の範囲内の量の低分子量シリコン油または他の溶媒を含む。

【0041】

本発明の粘弾性双性イオン性シリコン含有組成物は、パーソナルケア製剤において特に価値を有する。これら組成物のVMS成分のユニークな揮発特性により、それら組成物は単独で、または他の化粧料用流体とブレンドして、種々の一般(OTC)パーソナルケア製品を形成することができる。

【0042】

かくして、これら組成物は、制汗剤およびデオドラントにおけるキャリアーとして有用である。それらは乾燥した感触を残し、蒸発する際に皮膚を冷やさない

からである。それら組成物は潤滑性であり、スキンクリーム、スキンケアローション、肌保湿剤、美顔剤例えば痛みまたはシワ除去剤、パーソナルおよび洗顔剤、バスオイル、香水、コロン水、におい袋、日焼け止め剤、プリシェーブおよびアフターシェーブローション、液状石けん、ひげそり用石けんおよびひげそり用石けん泡の性質を改善するために使用することができる。それら組成物は、また、ヘアシャンプー、ヘアコンディショナー、ヘアスプレー、ムース、パーマ剤、脱毛剤およびキューティクルコートにも使用することができ、艶および乾燥時間を向上させ、コンディショニング利益を提供する。

【0043】

化粧品において、上記組成物は、メーキャップ、着色化粧料、ファウンダーション、ホオベニ、リップスティック、リップクリーム、アイライナー、マスカラ、オイルリムーバー、着色化粧料落としおよびパウダーにおける顔料の分散剤、レベリング剤および展着剤として機能する。スティック、ゲル、ローション、エーロゾルおよび回転容器入り化粧品(roll-on)に配合された場合、本組成物は絹のような滑らかから効果を与える。本粘弾性双性イオン性シリコン含有組成物は、パーソナルケアの領域を越えて、例えばエレクトロニクス、電気ケーブルおよびRTV流体用のフィラーまたは絶縁材料、土地安定化(in-ground stabilization)用土壌または水バリアー、または電子産業におけるエポキシ材料の代替としての用途を有する。

【0044】

本組成物は、架橋シリコンゴム粒子用のキャリアーとしても有用である。この用途では、(i)本組成物は、シーラント、塗料、コーティング、グリース、接着剤、泡止め剤およびポッティングコンパウンドのようなシリコンまたは有機相に該粒子を容易に含めることを可能とし、(ii)本組成物は、そのまままたは最終状態において、レオロジー性、物性またはエネルギー吸収特性を変性する。

【0045】

加えて、本粘弾性双性イオン性シリコン含有組成物は、医薬品、殺生剤、除草剤、殺虫剤および他の生物学的活性物質用のキャリアーとして機能し得、また

水および水溶性物質を疎水系に含めるために使用することができる。いくつかの水溶性物質の例は、サリチル酸、グリセロール、酵素およびグリコール酸である。例えば、こうイソは、本シリコーンゲルに配合し、過酷な洗剤システム中に混合して、その活性寿命を延ばすことができる。他の変更は、本発明の本質的な特徴から逸脱することなくここに記載した化合物、組成物および方法において行うことができる。本発明の上記形態は例示的であり、特許請求の範囲に定義したその範囲に対する限定ではない。

【0046】

以下の例は、我々の発明をより詳しく説明する。

【0047】

例1

MD_{17.6}D' ₁₅Mの平均組成を有するトリメチルシリルキャップジアミノ官能性流体の調製

以下の成分を組み合わせる：

- 1) 280 gのDC200流体1000 cS
- 2) 30.96 gのアミノエチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン (D₁₅)
- 3) 8.1 gの水
- 4) 1.6 gのKOH

この混合物をゆっくりと160℃に熱し、この加熱時間中に揮発分を除去する。この温度を6時間維持する。冷却後、2mlの水酢酸を加え、反応混合物中に十分に攪拌する。生成物をろ過し、以下の特性を有する透明粘稠液体を残す：

アルカリ#理論値=55.36

アルカリ#実測値=58.7

当量重量=1911 g/当量

例2：双性イオン性ポリマー

例1の生成物(MD_{17.6}D' ₁₅M)とD₅中20重量%のイタコン酸の反応

以下の中間体を反応容器中で混ぜ合わせる：

19.11 gの例1のシリコーン流体

1. 3 gのイタコン酸

82 gのデカメチルシクロペンタシロキサン (D₅)

この混合物をよく攪拌しながらゆっくりと115℃に熱し、すべてのイタコン酸結晶が消費されるまで115℃に保つ。冷却すると顕著な粘度増加が生じる。全反応混合物がゲル化するが、さらに熱すると逆に液化し得た。

【0048】

例3：双性イオン性ポリマー

例1の生成物 (MD₁₇, D₁₅M) とドデセニルコハク酸無水物の反応

以下の中間体を反応容器中で混ぜ合わせる：

19.11 gの例1のシリコーン流体

2.66 gのドデセニルコハク酸無水物

87.08 gのデカメチルシクロペンタシロキサン (D₅)

上記シリコーン流体と無水物は合わせて中20重量%を構成する。この今後物を約50～60℃に熱する。かなりの粘度上昇が観察される。それによって温度を1/2時間維持した後、冷却させる。透明ゲルが得られ、これは再加熱により流動する。

【0049】

例4：混合双性イオン性ポリマー

ダウ・コーニングQ2-8220ペンダントジアミノシロキサン (当量重量3965) と20重量%の不揮発性固形分でのD₅中における2当量のアクリル酸との反応

反応容器中で、39.65 gのQ2-8220、14 gのアクリル酸および164 gのデカメチルシクロペンタシロキサン (D₅) を混ぜ合わせる。この混合物を攪拌し、約125～130℃に熱し、約4時間保持する。反応混合物を冷却すると反応混合物においてかなりの粘度上昇が生じる。この混合物の酸分析は、初期濃度0.7%とは対照的に、約0.02%のアクリル酸を示す。

【0050】

例5：混合双性イオン性ポリマー

ダウ・コーニングQ2-8220ペンダントジアミノシロキサン (当量重量3

965)と1当量のドデシルコハク酸無水物(DDSA)の反応混合物を固形分を20重量%に希釈するに十分な量のD₃とともに加える。反応の完結後、1当量のイタコン酸を加える。

【0051】

反応体の当量重量

ダウ・コーニングQ2-8220=3965 (ペンダントアミノ基当たり)

ドデシルコハク酸無水物=266

イタコン酸=130

これら反応体を反応容器中0.01モルベースで反応容器中で以下の比率で混ぜ合わせる。

【0052】

Q2-8220=39.65 g

DDSA=2.66 g

上記成分の合計固形分43.61gを218g重量のバッチ中で20%固形分濃度とするために、174.44gのデカメチルシクロペンタシロキサン(D₃)を要する。

【0053】

Q2-8220、DDSAおよびD₃を混ぜ合わせ(アルカリ#=5.2)、60℃に2時間熟する。アルカリ#=2.3

このことは、第1段階後のアルカリ#は酸#と等しくあるべきであるので、完全な変換を示唆する。

【0054】

$(0.01)(45100 \text{ meq KOH}) / (216.7 \text{ g})^* = 2.58$

*イタコン酸は未だ加えていないので、合計重量は、 $218 - 1.3 = 216.7$ である。次に、1.3gのイタコン酸を加え、この反応混合物を115℃で約2時間保持する。冷却すると、生成物は透明で粘稠なゲルである。最終酸価は、理論値の5.17に対し、4.9である。

【0055】

例6：双性イオン性ポリマー

信越からKF857の商品名で入手されるペンダントジアミノ α, ω -官能性ポリシロキサン流体16.12 gms、1.3 gmsのイタコン酸および52.3 gmsのDCの混合物を反応容器中で混ぜ合わせ、115～120℃に2時間熟する。透明で粘稠な流体であり、冷却すると固化する反応生成物が得られる。この反応生成物は、25%の固形分含有率、8.4のアルカリ価および8.2の酸価を有する。

【0056】

例7：双性イオン性ポリマー

ウィットコ・シルソフト(Silsoft) (登録商標) A-887は、3624 g/モルの当量重量を有するかなり低い分子量のペンダントジアミノキャップポリシロキサンである。120.7 gmsのシルソフトA-887を375 gmsのDC-245に加え、1当量量または4.3 gmsのイタコン酸と125℃で2時間反応させ、冷却後450 cPの粘度を持った。この反応生成物は、25%の固形分含有率、4.2のアルカリ価、および4.0の酸価を有する。

【0057】

例8：混合双性イオン性ポリマー

116.4 gmsのシルソフトA-887を375 gmsのDC-245に加え、2当量量または8.6 gmsのイタコン酸と125℃で2時間反応させる。冷却後、反応生成物は、200 cPの粘度を持つ。この反応生成物は、25%の固形分含有率、3.65のアルカリ価、および8.61の酸価を有する。

【0058】

例9：双性イオン性ポリマー

241.4 gmsのシルソフトA-887を250 gmsのDC-245に加え、1当量量または8.6 gmsのイタコン酸と125℃で2時間反応させる。反応生成物は、冷却後100,000センチポアズを超える粘度、50%の固形分含有率、8.2のアルカリ価、および7.2の酸価を有する。

【0059】

例10：希釈しない双性イオン性ポリマー

ダウ・コーニングQ2-8220 (例5で記載) と1当量のイタコン酸との希

積しない反応

反応容器中で、96.8 gmsのQ2-8220と3.2 gmsのイタコン酸を混ぜ合わせる。この混合物を攪拌し、約125~130℃に熱し、約2時間保持する。この加熱相中にかなりの粘度上昇が生じる。冷却した生成物は、粘度>3.5(百万)センチポアズ、14.3のアルカリ#および16.7の酸価を有する透明な固化ゴムである。

【0060】

例11：希釈しない双性イオン性ポリマー

ダウ・コーニングQ2-8220と2当量のイタコン酸との希釈しない反応

反応容器中で、93.7 gmsのQ2-8220と6.3 gmsのイタコン酸を混ぜ合わせる。この混合物を攪拌し、約125~130℃に熱し、約2時間保持する。この加熱相中にかなりの粘度上昇が生じる。冷却した生成物は、ほぼ500,000センチポアズの粘度、8.9のアルカリ#および33.1の酸価を有する白色ゲルである。例10と例11を比べると、1級アミンと酸含有反応体の1:1モル比が最適な粘度増加特性を示している。

【0061】

例12：双性イオン性ポリマー

20%活性溶液である18 gms(0.005モル)の信越製KF-874、1.75 gmsのオクタデシルコハク酸無水物(ODSA)および78.9 gmsのD₃の混合物を70℃に1時間熱する。最終生成物は、2.3のアルカリ#(理論値2.8)および2.8の酸価を有する透明ゲルである。最終生成物は透明ゲルであった。

【0062】

例13：双性イオン性ポリマー

20%活性溶液である18 gms(0.005モル)のKF-874、1.5 gmsのドデセニルコハク酸無水物(DDSA)および78.4 gmsのD₃の混合物を50℃に1時間熱する。生成物のアルカリ#は2.5であり、酸価は2.7である。最終生成物は、25℃で23440 cP粘度の透明増粘流体である。

【0063】

例14：双性イオン性ポリマー

20%活性溶液である18gms(0.005モル)の信越製KF-874、1.75gmsのオクタデセニルコハク酸無水物(ODSA)、39.45gmsのエクソン製イソパール(Isopar)(登録商標)Mおよび39.45gmsのDの混合物を70℃に1時間熱する。生成物のアルカリ#は2.9であり、酸価は3.0である。最終生成物は、透明ゲルである。

【0064】

例15～20

無機日焼け止め、制汗剤および顔料固形分を懸濁もしくは分散させるための本組成物の固有の値を決定するために、100mlのメスシリンダー中で沈降試験を行う。例7の本発明のポリマー系を例18、19および20の組成物の調製に使用する。無機日焼け止めパウダーはUniq(登録商標)UV1と呼ばれるユニケマ(Uniqema)製のアルミナ塗布微粒化TiO₂である。制汗パウダーは、REHEIS REACH(登録商標)701 SUF(100%)であり、顔料は、ヒルトン・デービス社製の酸化鉄PureOxy(登録商標)アンバー(Umber)である。追加の溶媒は、ダウ・コーニング製DC245シクロメチコンであった。使用した成分の割合、および試験結果を以下の表1に報告する。

【0065】

【表1】

| 例 | 表 1 | | | | | |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Uniq UV1 | 1 | - | - | 1 | - | - |
| Pure Oxy Umber | - | 1 | - | - | 1 | - |
| REACH 701 SUF | - | - | 1 | - | - | 1 |
| DC 245 | 99 | 99 | 99 | 89 | 89 | 89 |
| 例7の生成物 | - | - | - | 10 | 10 | 10 |
| 合計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

沈降データ

| | | | | | | |
|------|-----|----|----|----|----|----|
| 開始 | なし | なし | なし | なし | なし | なし |
| 30 分 | 98* | なし | 2* | なし | なし | なし |
| 1 日 | 全部 | なし | 全部 | なし | なし | なし |
| 1 週 | - | なし | - | なし | なし | なし |

*存在する浮遊物(mL)

このデータは、＜2.5%のこの新規ポリマー（活性ベース）が、制汗塩、TiO₂および酸化鉄パウダーと相容性があり、それらのための一次分散もしくは懸濁剤として作用することを明らかに示している。場合により、他のパウダーは、マイカ、ZnOおよびPTFE並びにそれらの誘導体を含み得るが、それらに限定されない。かかる系は、1またはそれ以上の追加の共分散剤をさらに用いることができる。

【0066】

例 2 1

本発明のイオン架橋組成物および下記表2に示す他の3つの成分を用いて制汗剤を調製した。この制汗生成物は、その有益な特性の中でもとりわけ、高度の展伸性、滑らかさを示し、残渣がほとんどもしくは全くなり、乾き性を示す。

【0067】

【表2】

表 2

成分量

| | |
|--------------------|-----|
| エストール 1543(エモリエント) | 6部 |
| 例2の生成物 | 70部 |
| 制汗剤活性成分 | 23部 |
| 香料 | 1部 |

本組成物は、上記物質をロータリーミキサーにより65℃で混合し、冷却して増粘生成物を生成させることにより調製する。

【0068】

表2において、エモリエントエストール1543は、ユニケマから入手し得る2-エチルヘキシルアルコールとバルミチン酸とのエステルであるバルミチン酸オクチルである。制汗剤の活性成分は、超微粒化パウダーの形態にあるアルミニウム-ジルコニウムテトラクロロハイドレックス-グライ(Aluminum-Zirconium Tetrachlorohydrate-Gly) (CTFA INCI名称)である。しかしながら、本組成物は、アルミニウムジクロロハイドレート、アルミニウムセスキクロロハイドレート、アルミニウム-ジルコニウムトリクロロハイドレックス-グライ、アルミニウム-ジルコニウムペンタクロロハイドレックス-グライ、またはアルミニウム-ジルコニウムオクタクロロハイドレックス-グライのような他の制汗塩活性成分を含むことができる。

【0069】

調製された制汗剤は、一般に、無水ベースで、20重量%のアルミニウム-ジルコニウムタイプおよび25重量%のアルミニウムクロロハイドレートという最大使用レベルの制汗活性成分を含有する。

【0070】

本組成物には、鉱油、ピーナッツ油、ゴマ油、アボカド油、ココナッツ油、ココアバター、アーモンド油、サフラワー油、コーン油、綿実油、ヒマシ油、オリブ油、ホホバ油、パラフィン油、クラ肝油、パーム油、大豆油、小麦胚種油、

アマニ油およびヒマワリ種子油：脂肪酸エステル例えば、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸セチル、アジピン酸ジイソプロピル、オレイン酸イソデシル、セバシン酸ジイソプロピルおよび乳酸ラウリル：脂肪酸例えばラウリン酸ミリスチン酸、セチル酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸およびベヘン酸；脂肪アルコール例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、リシノーレイルアルコール、エルシルアルコールおよび2-オクチルドデカノール：ラノリンおよびその誘導体例えば、ラノリン、ラノリン油、ラノリンワックス、ラノリンアルコール、ラノリン脂肪酸、ラノリン酸イソプロピル、エトキシ化ラノリンおよびアセチル化ラノリンアルコール：並びに炭化水素例えば、ペテロラカムおよびスクワランのような、パルミチン酸オクチル以外のエモリエント油剤を使用することができる。例21における使用に好適な香料には、先に例示したいずれもの天然品および香油が含まれ得る。

【0071】

化粧料ゲルもしくはクリームを作るために、制汗塩とともにまたはそれを完全に置き換えて、任意の成分を使用することができる。任意の成分は、上に例示したものの等のシリコン化合物、ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマー(crosspolymer)のような架橋ゲル化オルガノポリシロキサン、トリクロサンのような抗微生物剤、抗カビ剤、日焼け止め剤、ビタミン、植物エキス、ジヒドロキシアセトンのような自己日焼け剤、ジメチルイソソルビドのような代替溶媒、ヒュームドシリカまたはクレーのような粒状物を含む。

【0072】

例22～25

本発明の生成物は、驚くべきことに、ケラチン並びに他の天然および合成表面に対して異常な接着性を有するフィルム形成物であることが見いだされている。本発明の組成物をヘア固定剤／コンディショナーの成分として、一次固定剤および二次固定剤の双方として使用することが、以下に例示されている。本発明は、当業者に知られている樹脂および添加剤を付加的に含む以下の固定剤例を含むが、それに限定されるものではない。以下の2組の固定剤組成物を調製し、それぞ

れを8組の漂白したおよびパーマをかけたブラウンヘア (International Hair Importers & Products) に適用し、2時間セットする。調製された組成物 (重量%) と官能検査結果を以下の表3に示す。

【0073】

【表3】

表 3

| | 例 22 | 例 23 | 例 24 | 例 25 |
|-----------------|------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| 例2からの生成物 | 20.0 (4グラム 活性成分) | - | 5.0 (1グラム 活性成分) | - |
| OC245® | 80.0 | 100.0 | - | 5.0 |
| エタノール | - | - | 91.5 | 91.5 |
| Amphomer® | - | - | 3.0 | 3.0 |
| Amp-95® (Angus) | - | - | 0.5 | 0.5 |
| 評価 | 例 22 の パネリスト数 | 例 23 の パネリスト数 | 例 24 の パネリスト数 | 例 25 の パネリスト数 |
| つや | 8 | 0 | 7 | 1 |
| 硬さ | 8 | 0 | 4 | 4 |
| 乾燥くし通し性 | 3 | 5 | 8 | 0 |
| 帯電防止性 | 3 | 5 | 7 | 1 |
| カール保持性 | 8 | 0 | 5 | 3 |

例 22 は、固定剤として作用しない対照のシクロメチコーン例 23 と比較した一次固定／コンディショニング特性を示している。つや、硬さ (定着) およびカール保持率 (80% RH、25℃) は、すべて有意に改善されている。さらに、例 22 の組成物で処理された毛髪の房は、梳いた後に高度にコンディショニングされたエモリエント感触を持つ。乾いた感触は、市販の固定剤および他のブレンドからも得ることができる。INCI 名称オクチルアミド／アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレート共重合体であるナショナル・スターチ・アンド・ケミカルからのアンフォマー (Amphomer) (登録商標) は、優れた固定特性と単独で使用した場合に乾いて梳くことが困難であるものと当該技術分野で知られている双性イオン性固定剤である。驚くべきことに、例 24 は、硬さにおいて例 25 と等しいが、つや、乾燥櫛梳きおよび帯電防止性において有意に改善されている。

【0074】

例26～28

湿潤および湿潤様クリーニングワイプおよび同様に製品は、肛門その他の皮膚汚れを除去する上で特に有用である。最近の米国特許例えば米国特許第5, 863, 663号、第5, 763, 332号および第5, 756, 112号は、擦った際に破壊する高内部水相逆転エマルジョンで処理された不織合成ワイプおよびティッシュウエブを開示している。特に、米国特許第5, 756, 112号は、オルガノポリシロキサンーポリアルキレン乳化剤を使用しており、これは有機乳化剤よりも良好な水保持性と触感美観性を有すると述べられている。この特許は、さらに、この用途のための共有結合架橋オルガノポリシロキサンーポリアルキレン乳化剤を開示した。

【0075】

驚くべきことに、本発明の非共有架橋生成物の界面張力は、4000 g/モル未満の当量重量のこれら生成物がシクロメチコンのような油相と水との間の界面活性を有意に低下させ始めることを明かした。このより低い当量重量の誘導体の有意な界面活性は、共乳化剤としての有用性を示唆している。Q2-5200の水-油界面活性は、Ds中0.2%濃度で4.75ダイン/cmであることが見いだされている。しかしながら、Q2-5200は、ドデセン、アルキルシロキサンコポリオール(copolyol)および溶媒の混合物であり、本発明との直接比較を困難にしている。

【0076】

以下の表4において、高内部相脂質中水型逆転エマルジョンで処理することによる本発明のティッシュペーパーウエブ湿潤様ワイプの調製が具体的に示されている。

【0077】

【表4】

表 4

| | 例 26 | 例 27 | 例 28 |
|------------------------------|------|------|------|
| セレンワックス (SP 252P、融点～130℃) | 6 | 6 | 6 |
| アルラセル® P135 | 2 | 2 | 2 |
| スパン® 85 | 1 | 1 | 1 |
| シクロメチコーン D5 | - | - | 1 |
| 例12の生成物 | - | 1 | - |
| DI水 | 84 | 84 | 84 |
| NaCl | 7 | 7 | 7 |

| 試験結果 | 例 26 | 例 27 | 例 28 |
|--------------------|------|------|------|
| エマルジョン安定性 25℃ | 安定 | 安定 | 安定 |
| 乾燥後の感触 | 不均一 | なめらか | 不均一 |
| エマルジョン破壊に要する 剪断 | 高 | 中 | 中 |

脂質中水型エマルジョンは、上記表の成分比率を用いて調製される。水性相は、75℃に加熱する。混合しながら、残りの脂質相成分（セレンワックス、D、およびポリマー）を、溶けるまで、75℃の温度に加熱する。水性相を非常にゆっくりと脂質相と混ぜ合わせ、平刃攪拌機により高剪断下で混合する。ブルックフィールドRV-DV-II（登録商標）粘度計で測定して2000センチポアズを超える粘度の急速な増加により立証されるように脂質中水型エマルジョンが生成するまで混合を続ける。このエマルジョンは、当業者に知られている方法に従って基材に適用することができる。

【0078】

例29：スキนครリーム

本発明の生成物は水溶性ではないが、O/W型またはW/O型のいずれかのエマルジョンにおける油相の部分として伝統的な技術により乳化させることが出来る。油相のHLB要件は、通常、既知のHLB値を有する界面活性剤の標準的な混合物を使用して、例えば、ユニケマ製のSPAN&TWEEN（登録商標）の所定のブレンドを用いて、決定し、以下の表5に示すような最も安定なエマルジョンが見出される。

【0079】

【表5】

表 5

| スキนครリーム構成(HLB8) | 例 29 |
|------------------|------|
| 脱イオン水 | 78% |
| Brij® 72 | 1.4 |
| Brij 721 | 0.6 |
| 例7の生成物(25% 活性) | 20 |

このエマルジョンは、HLB8スクリーニング安定性に合格し、5000RPM遠心において15分間安定である。当業者は、多くの他の機能的特性値を含めるようにこの組成物を変更することができる。乳化され、基材に適用されると、本新規ポリマー系は、乾燥により連続フィルムを形成し、他の特性値の中でもとりわけ、エモリエント性、つやおよび耐水性を提供する。さらに、限定されないがビタミンCを含む組成物活性成分は、まず本新規ポリマーゲルマトリックス中に含めた後、伝統的な方法により乳化して該活性成分の可使寿命を延長させることができる。

【0080】

例30：シャンプー

ポリジメチルシロキサンまたはその誘導体および沈着助剤(deposition aid)を含むツー・イン・ワン(two-in-one)シャンプーは10年以上前から市場にでている。本新規シリコーン双性イオン性ポリマー系は、以下の表6に示されているようにこの種のシャンプーに配合して追加の後セットおよび熱活性化利益を容易に提供できる。

【0081】

【表6】

表 6

| 成分 | 量% |
|--|--------|
| D:水 | 25.55 |
| Celquat® SC-240 ¹ (National Starch and Chemical Co) | 0.30 |
| ラウリル硫酸アンモニウム (28%) | 30.00 |
| ラウレス-2 硫酸アンモニウム (26%) | 30.00 |
| 例7からの生成物 | 2.00 |
| モナシル PLN (Uniqema) | 4.00 |
| エストール® 3750 (Uniqema) | 2.00 |
| セテアリルアルコール | 1.00 |
| モナミド® CMA ² (Uniqema) | 3.00 |
| ホスホリビッド® SV ³ (Uniqema) | 1.20 |
| 塩化セトリモニウム | 0.75 |
| 香料 | 0.20 |
| 合計 | 100.00 |

INCI 名: ¹ポリカテリウム-10, ²グリコールジステアレート, ³コカミド DEA,
⁴ステアラミドプロピル PG-ジモニウムクロライドホスフェート(および)セチルアルコール

高速撹拌しつつ70℃に熱しながら、セルカットSC-240を水に加える。セルカットSC-240が溶解したら、アンモニウムラウリルスルフェートとアンモニウムラウレススルフェートを穏やかに撹拌しながら添加する。例7の生成物をモナシルPLNに加えた後、バッチに加える。温度が70℃に達したら、エストール3750、セテアリルアルコールおよびモナミドCMAを加える。ホスホリビッドSVを加え、撹拌する。50℃への冷却を開始し、塩化セトリモニウムを加える。室温に冷却しながら香料を加える。

【0082】

この高度にサブスタントティブな組成物(例30)をダメージを受け、パーマされたヘアについて試験したところ、優れた湿潤御通し性を提供し、量感を構築し(特に、通常の熱風ガンを用いた熱処理後)、毛髪をつややかにし、やわらかな感触とした。モナシル(登録商標)PLNは、均質化についての必要性を少なくしながらシリコーンを乳化させる助けを行うことによりユニークな配合助剤として作用する。ホスホリビッドSVは、新規なシリコーン沈着助剤として機能する。

。

【0083】

例31：防水性コーティング

日焼け止め剤、無太陽日焼け剤、アイライナー、アイシャドー、ほお紅、ファンデーション、トナー、マスカラ、ポディーおよびリップ製剤、並びに皮膚および経皮パッチを含むがそれらに限定されない着色化粧品、ヘルスおよびパーソナルケア製剤は、しばしば、水の存在下でまたは単純な機械的擦りにより効果を失い、流れ、または不鮮明となる。工業的な防水性用途は、接着剤、コーティング、塗料、織物、硬質表面保護、腐食保護、農業用コーティング、農薬、殺虫剤、エレクトロニクス等を含み得るがこれに限定されない。そのような用途のために、通常の磨耗力に対する耐久性または耐性をも維持しながら、耐水性、より好ましくは防水性であるように製品を調製し得ることが望ましい。

【0084】

本発明の組成物のケラチン基材上での防水特性をNJ、ミドルセックスのテスト・ファブリック社から入手される4"×4"のバージンウールスワッチ(virgin wool swatch) (#526 オーバーキャストステッチ)を用いて立証する。

【0085】

2つの試験スワッチをまずイソプロピルアルコール(IPA)中で洗浄してラノリンのような残存脂肪汚れを除去した後、完全に乾燥し、風袋重量を記録する。次に、スワッチの一方(試料31a)を試料13の生成物に浸漬し、取り出す。他方のスワッチ(試料31b)をD₅シクロメチコーン中にのみ浸漬する。両スワッチを45℃で18時間乾燥し、D₅シクロメチコーンの完全な揮発を確保する。18時間の乾燥工程後、室温でスワッチの重量を記録する。未処理スワッチに対する獲得重量をパーセントで報告する：(31a) 2.3%、(31b) 0%。

【0086】

モナウェット(Monawet) (登録商標) MO-70R、ジオクチル・ナトリウムスルホスクシネート(ユニケマ製)、を用いて0.1%活性界面活性剤溶液を調製する。この溶液は、織物および他の基材の湿潤を促進するものとして当該技術分野で知られている。この湿潤性溶液の0.5mlアリコートを各試験スワッチ

の中央に適用したところ、この湿潤用溶液が目視によりスワッチを「湿潤」させるに要した時間は次の通りである：(31a) > 3時間（水がスワッチから蒸発し始めた）：(31b) 5分。ケラチン／ウールのようなタンパク基材を完全に防水するには、結論として、活性ベースで2.3%未満のポリマーが必要である。しかしながら、防水性は、本発明の組成物の1つの特性であると一般にみなされ、この性質は溶媒が蒸発するとイオン結合密度が上昇することと関連しているので、防水性は他の基材に対しても適用し得る。この特定の例は、 α , ω -アルコキシ官能性ポリジメチルシロキサン上でペンダント双性イオン性グラフトを組み合わせるにより達成し得る新規防水性組成物および方法の例示である。

【0087】

例32：日焼け止め剤

以下の表7には、対照試料と比較して、日焼け止め剤と例7の生成物を含有するW/Oエマルジョンの例が示されている。

【0088】

【表7】

表 7

| | 対照 重量% | 例32 重量% |
|-------------|-----------|------------|
| 相 I | | |
| 脱イオン化水 | 81.8 | 81.8 |
| 硫酸マグネシウム | 0.7 | 0.7 |
| 相 II | | |
| シクロメチコーン D5 | 10.0 | 2 |
| スパン 85 | 1 | 1 |
| 例7(25%ポリマー) | 0 | 8 |
| アルラセル P135 | 0.5 | 0.5 |
| エチルヘキシル | | |
| p-メトキシシンメート | 3 | 3 |
| オクチルステアレート | 3 | 3 |

エマルジョン手順：水および $MgSO_4$ を75℃に熱する。油類（相I I）を混ぜ合わせ、85℃に熱する。よく攪拌しながら、非常にゆっくりと、この油類に水を加える。均質化し、冷却する。試験生成物を慎重にガラス板に適用し、乾燥させる。各板を20分間水中に浸漬し、水から20分間引き出し、水中に20分間入れ、水から20分間引き出す（合計80分）。板を乾燥させた後、ほぼ1gの脱イオン水で霧吹きする。本発明のポリマー、例32で処理された板は、試験の終わりにはシクロメチコン対照よりも大きな程度に水が玉となり、従ってより耐水性である。

【0089】

本発明のポリマー系を含有する耐水性サンケア組成物は、 TiO_2 または ZnO （粉末または分散形態で入手可能）のような無機サンファイラー（sun filler）をも含むことができる。無機ファイラーは、単独でまたは組み合わせて（すなわち、 TiO_2 と ZnO のブレンド）使用することができ、またこのエマルジョンまたは当業者に知られている他のエマルジョンもしくは溶液系疎セ物において、有機サンファイラーとともに使用することもできる。

【0090】

例33：カーワックス用途

均一なフィルム形成材の耐久性は、一部、個々の基材への接着性、固有のフィルム強靱性および一般的な耐環境性に関係している。シリコンを含有する多くの市販のカーワックス製剤は、つやの深さを増加させ、すり付け／すり落としを容易にし、洗浄、雨および道路塩からなる繰り返される環境障害に対する耐久性を付加するために、SF1705およびSF1706（NY、ウォーターフォードのGEシリコンズ）のようなアミノ官能性シロキサン混合物を利用する。

【0091】

市販のおよび実験のワックスを水および車洗浄に対する耐性についてスクリーニングするために、以下詳述するモデル試験を開発した。特に、車洗浄モデル試験は、1サイクルを超えて合格したことがわかった市販のワックス／磨き剤はただ1つであったという程度に厳しいものであった。

【0092】

【表8】

耐久性試験(合格/不合格)

| 試験した商業的製品 | 水 5× | アルコジェット® 1× |
|------------------------|------|-------------|
| Turtle Wax ® | 合格 | 不合格 |
| Rain Dance ® | 合格 | 不合格 |
| Rally ® | 合格 | 不合格 |
| Zymol ® | 合格 | 合格* |
| Black Magic Body Wet ® | 合格 | 不合格 |
| Nu Finish ® | 合格 | 不合格 |
| Finish 2001 ® | 不合格 | 不合格 |
| Mequiars ® | 合格 | 不合格 |

*3サイクルとも合格

試験手順：

酸化した草のボンネットを4×6インチ試験パネルに分割する。パネルを0.3%活性ラウリル硫酸ナトリウム溶液で洗浄し、リンスした後、乾燥する。ワックスを塗布する前に、まず各パネルに脱イオン水を霧吹きし、水がパネル表面上で玉とならないように確保する。パネルを乾燥し、過剰（ほぼ1g）の試験生成物を含む布を用いて、試験生成物を各パネルに擦りつけることによって適用する。パネルを30分間乾燥し、1分間つや出しし、完全適用サイクルを1×繰り返す。初期のつやを不良、中程度、良好、優として決定する。ついで、パネルを家庭用の自動皿洗い機に表を下にして入れ、洗剤を使用せずに5完全サイクル洗浄する。乾燥後、パネルを取り出し、処理された側を上にしてテーブルに置き、ほぼ1gの水を均一に噴霧した。均一に水が玉となった試験パネルは合格であった。5サイクルの水試験に合格した試験パネルを自動皿洗い機に戻し、70gのアルコジェット(Alcojet) (NY、NYのアルコノックス社から入手される低起泡性洗剤)を用いて1サイクル洗浄し、水の玉について再評価する。ついで、1サイクルに合格したものを追加の洗浄サイクルを用いて試験し、評価することができた。

【0093】

下記表9に、実験用カーワックス組成物の調製に使用した成分の割合が示されている。

【0094】

【表9】

表 8

| 成分 | 対照 33A アミノ 官能性 対照 | 対照 33B カルボキシ 官能性 対照 | 例 33A 本発明の 双性イオン 官能性 | 例 33B 本発明の 双性イオン 官能性 |
|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| GE SF1705 (アミノシロキサン) | 3 | - | - | - |
| GE SF1706 (アミノシロキサン) | 1.5 | - | - | - |
| モナシル PCA 100% 活性 | - | 4.5 | - | - |
| 例14の生成物 | - | - | 22.5 | - |
| 例10の生成物 | - | - | - | 4.5 |
| DC200 液体 (12,500cSt) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| カルナバ#1 ワックス (Ross Wax) | 6 | 6 | 2 | 6 |
| アクチノール® FA-2 (Arizona Chemical) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| イソパールの® H (Exxon) | 24 | 24 | 6 | 24 |
| 水 | 53 | 53 | 53 | 53 |
| カボライト SF (Kapolite Inc.) | 7 | 7 | 7 | 7 |
| TEA | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 結果 | | | | |
| こすり落とし | 良 | 悪 | 可 | 良 |
| つや深さ | 良 | 良 | 良 | 優 |
| 水洗 5× | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 自動アルコジェット 試験 1× | 不合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 自動アルコジェット 試験 3× | 不合格 | 不合格 | 合格 | 合格 |

GE製のアミノ官能性シロキサン（対照33A）の代わりに市販のカルボン酸官能性シロキサンモナシルPCA（DE、ウィルミントンのユニケマ製PCA時メチコーン）を含めると、1回の洗浄のアルコジェット耐性が改善した。しかし

ながら、本発明の双性イオン性－官能性ポリマーを含有する組成物だけが、予期せざることに、3サイクル試験に合格し、新規な耐久特性値を示した。この特定の例は、わずか6%のVOCを使用しているので、低VOC用途に関係している。防水性例（例31）におけるように、耐久性は溶媒蒸発によるイオン結合密度の増加に関係しているので、耐久性は本発明の一般的な特性であるとみなされる故に、他の基材も利用し得る。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | | |
|---|---|--|-----------|
| Int. Appl. No. | | PCT/US 00/41558 | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | |
| IPC 7 | C08L83/06 | C08G77/388 | A61K7/48 |
| | | | A61K7/06 |
| | | | C08G77/26 |
| According to International Patent Classification (IPC) as to both national classification and IPC | | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | | |
| Mnemonic code for machine searching (classification system followed by classification symbols) | | | |
| IPC 7 C08L C08G A61K | | | |
| Documentation examinations that may form a contribution to the extent that such documents are included in the fields searched | | | |
| Extraction data base searched during the international search (name of data base and where practical, search terms used) | | | |
| EPO-Internal, MPI Data, PAJ | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
| Category* | Class of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to disclosure | |
| A | US 5 596 061 A (BERGER ABE ET AL) 21 January 1997 (1997-01-21) column 1, line 55 -column 9, line 27; claims; example 1 | 1-15 | |
| A | EP 0 377 453 A (DOW CORNING) 11 July 1990 (1990-07-11) abstract page 2, line 31 -page 6, line 42; claims; examples | 1-15 | |
| A | US 5 194 251 A (HALLORAN DANIEL J ET AL) 16 March 1993 (1993-03-16) column 1, line 4 -column 7, line 46; example II | 1-15 | |
| --- -/- | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | |
| * Several categories of cited documents: | | | |
| "A" documents defining the current state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" patent documents of preservation or after the international filing date "L" documents which may have priority claims as such or which are cited in the prior art of the applicant or other special reason (as specified) "C" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to an international filing date but later than the priority date claimed | | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application as filed to understand the principle or (body) embodying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step which the applicant is liable to do "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step which the applicant is liable to do "Z" document relevant to the same general field | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report | |
| 10 April 2001 | | 18/04/2001 | |
| Address and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010, 8001 Zurich P.O. Box 2000, 8001 Zurich Tel: (+41-71) 369-2000, 31 651 6000 Fax: (+41-71) 369-2000 | | Authorized officer Hutton, O | |

Form PCT/ISA/210 (March 2001) (Rev. 10/01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Search Application No.
PCT/US 00/41558

G. Contrasting Documents Considered to be Relevant

| Category * | Character of document, with indication where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>US 4 609 750 A (LANGENHAGEN ROLF-DIETER ET AL) 2 September 1986 (1986-09-02) column 3, line 18 - column 8, line 23; examples</p> <p>-----</p> | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No. PCT/US 00/41558

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 5596051 A | 21-01-1997 | AT 157748 T | 15-01-2000 |
| | | AU 709011 B | 19-08-1999 |
| | | AU 5540996 A | 30-10-1996 |
| | | BR 9608276 A | 24-08-1999 |
| | | CA 2216586 A | 17-10-1996 |
| | | CN 1184493 A | 10-06-1998 |
| | | DE 69605661 D | 20-01-2000 |
| | | DE 69605661 T | 20-07-2000 |
| | | DK 820481 T | 29-05-2000 |
| | | EP 0820481 A | 28-01-1998 |
| | | ES 2142582 T | 16-04-2000 |
| | | JP 11504665 T | 27-04-1999 |
| | | WO 9632432 A | 17-10-1996 |
| | | US 5817730 A | 06-10-1998 |
| | | US 5736583 A | 07-04-1998 |
| | | US 5807955 A | 15-09-1998 |
| | | US 5623043 A | 22-04-1997 |
| | | US 5698496 A | 18-11-1997 |
| EP 0377458 A | 11-07-1990 | US 4898614 A | 06-02-1990 |
| | | AU 624890 B | 25-06-1992 |
| | | AU 4767190 A | 12-07-1990 |
| | | CA 2605948 A,C | 05-07-1990 |
| | | DE 69004971 D | 20-01-1994 |
| | | DE 69004971 T | 21-04-1994 |
| | | JP 2269170 A | 02-11-1990 |
| | | KR 129667 B | 04-04-1998 |
| | | US 4950506 A | 21-08-1990 |
| | | US 5008424 A | 16-04-1991 |
| US 5194251 A | 16-03-1993 | CA 2088109 A | 11-08-1993 |
| | | JP 6001711 A | 11-01-1994 |
| US 4609750 A | 02-09-1986 | DE 3422268 C | 25-07-1985 |
| | | DE 3580400 D | 13-12-1990 |
| | | EP 0164668 A | 18-12-1985 |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | 識別記号 | F i | 備考 (参考) |
|---|-------|--------------|---------|
| A 61 K | 7/00 | A 61 K 7/00 | P W |
| | 7/025 | 7/025 | |
| | 7/075 | 7/075 | |
| | 7/11 | 7/11 | |
| | 7/32 | 7/32 | |
| | 7/40 | 7/40 | |
| | 7/42 | 7/42 | |
| | 7/48 | 7/48 | |
| | 7/50 | 7/50 | |
| C 08 L | 83/08 | C 08 L 83/08 | |
| C 09 G | 1/00 | C 09 G 1/00 | A |
| | 1/04 | 1/04 | |
| | 1/12 | 1/12 | |
| C 11 D | 3/37 | C 11 D 3/37 | |
| (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, C A, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, K E, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, R U, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW | | | |
| (72)発明者 バーガー、アベ アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07901 サミット、マルバーン・ドライブ 11 | | | |
| (72)発明者 フォスト、デニス・エル アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07450 リッジウッド、バン・ダイアン・ アベニュー 208 | | | |

F ターム(参考) 4C083 AA122 AB102 AB172 AB212
 AB222 AB242 AB352 AB432
 AC012 AC072 AC102 AC112
 AC242 AC342 AC352 AC392
 AC782 AC812 AC022 AC092
 AD151 AD152 AD161 AD162
 AD512 AD572 AD612 CC02
 CC04 CC05 CC13 CC17 CC19
 CC23 CC32 CC38 DD31 EE10
 EE12 EE17 EE18 EE25
 4H003 AB27 AB46 AC13 DA02 EB04
 EB09 EB37 EB39 ED02 FA21
 4J002 CP09W CPL2X G800
 4J035 BA02 CA032 CA09M CA13M
 CA142 CA191 CA25M HA05
 LA02 LB01 LB14

【公報種別】 特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】 第3部門第3区分
 【発行日】 平成19年12月20日(2007.12.20)

【公表番号】 特表2003-513129(P2003-513129A)

【公表日】 平成15年4月8日(2003.4.8)

【出願番号】 特願2001-533881(P2001-533881)

【国際特許分類】

| | | |
|---------|-------|-----------|
| C 0 8 G | 77/38 | (2006.01) |
| A 6 1 K | 8/55 | (2006.01) |
| A 6 1 K | 8/58 | (2006.01) |
| A 6 1 K | 8/72 | (2006.01) |
| A 6 1 K | 8/02 | (2006.01) |
| A 6 1 K | 8/06 | (2006.01) |
| A 6 1 K | 8/00 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 1/04 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 5/02 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 5/06 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 15/00 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 17/00 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 17/04 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 19/00 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 19/10 | (2006.01) |
| C 0 8 L | 83/08 | (2006.01) |
| C 0 9 G | 1/00 | (2006.01) |
| C 0 9 G | 1/04 | (2006.01) |
| C 0 9 G | 1/12 | (2006.01) |
| C 1 1 D | 3/37 | (2006.01) |

【F I】

| | | |
|---------|-------|---|
| C 0 8 G | 77/38 | |
| A 6 1 K | 7/00 | E |
| A 6 1 K | 7/00 | J |
| A 6 1 K | 7/00 | M |
| A 6 1 K | 7/00 | N |
| A 6 1 K | 7/00 | P |
| A 6 1 K | 7/00 | W |
| A 6 1 K | 7/025 | |
| A 6 1 K | 7/075 | |
| A 6 1 K | 7/11 | |
| A 6 1 K | 7/32 | |
| A 6 1 K | 7/40 | |
| A 6 1 K | 7/42 | |
| A 6 1 K | 7/48 | |
| A 6 1 K | 7/50 | |
| C 0 8 L | 83/08 | |
| C 0 9 G | 1/00 | A |
| C 0 9 G | 1/04 | |
| C 0 9 G | 1/12 | |
| C 1 1 D | 3/37 | |

【手続補正書】

【提出日】平成19年10月24日(2007.10.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

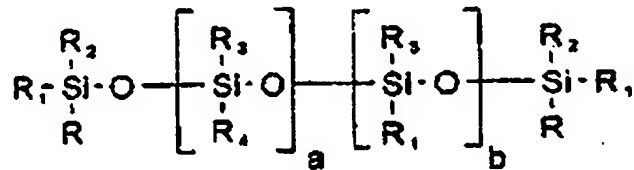
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】 (A) 一般式1:

式1



(ここで、

R_2 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキルまたは $-OR_2$ (ここで、 R_2 は、水素またはアルキル) から選ばれ、

R_1 は、同一または異なり、 R_2 、および式 $-F_1-NR_1$ 、 $-F-NH_2$ のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つの R_1 基は、ジアミノ含有基であり、 F_1 は、1~12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 F は、1~10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 R_3 は、水素または低級アルキルであり、

R_4 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、 OR_4 (ここで、 R_4 は、水素またはアルキル)、アリールおよびオレフィン (ビニル) から選ばれ、

R_5 および R_1 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリーレン、アラキルもしくはアルケニルであり、

a は、0から10、000までの整数であり、

b は、10から10、000までの整数であり、ただしペンダント R_1 基がジアミノ含有基であるとき、 a は0であり得るか、または a および b は、少なくとも1:1ないし約200:1の $a:b$ の比で存在する) で示されるジアミノ含有ポリシロキサンを (B) イタコン酸および/またはそのトリアルキルシリルエステル誘導体、置換もしくは非置換の環式酸無水物、置換もしくは非置換の共役オレフィン酸およびそれらの混合物から選ばれる酸含有反応体と、高められた温度で、(C) 低分子量シリコーン油または他の溶媒の存在下に、カルボン酸並びに2級および/または3級アミノ基の双方を含有するゲル状コンシステンシーのイオン架橋双性イオン性シロキサンポリマーを生成させるに十分な時間反応させることを包含する増粘したゲル状コンシステンシーのイオン架橋組成物の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項5】 低分子量シリコーン油もしくは他の溶媒少なくとも5重量%、および

式2

【化2】

式2



(ここで、

R は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキルまたは $-\text{OR}$ 。(ここで、 R は、水素またはアルキル)から選ばれ、

R_1 は、同一または異なり、 R 、 R_2 、および式 $-\text{F}_1-\text{NR}_3-\text{F}-\text{NH}_2$ のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つの R_3 基は、ジアミノ含有基であり、 F_1 は、1~12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 F は、1~10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 R_5 は、水素または低級アルキルであり、

R_2 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、 OR 。(ここで、 R は、水素またはアルキル)、アリアルおよびオレフィン(ビニル)から選ばれ、

R_3 および R_4 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリアル、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリレン、アラキルもしくはアルケニルであり、

a は、0から10,000までの整数であり、

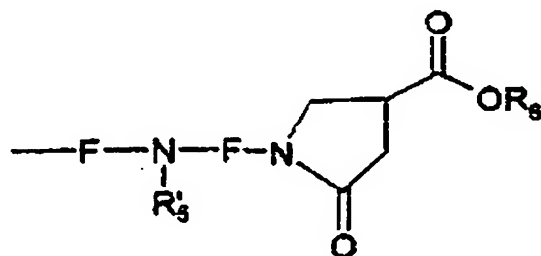
b は、10から10,000までの整数であり、ただしペンダント R_1 基がジアミノ含有基であるとき、 a は0であり得るか、または a および b は、少なくとも1:1ないし約200:1の $a:b$ の比で存在し、

R_7 は、同一または異なり、 R_1 または下記(a)、(b)もしくは(c)から選ばれる基から選ばれ、ただし、少なくとも1つの R_7 基は、

(a) 約1当量のイタコン酸もしくはそのエステルをジアミン基の1級アミンと反応させる場合に、式3で示される一般構造のピロリドン含有基:

【化3】

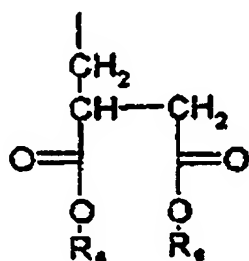
式3



(ここで、 R' は、水素、低級アルキルまたは式3aで示される基であり、ただし、1当量を超えるイタコン酸もしくはそのエステルが式1を含有する反応混合物に仕込まれたとき、 R' は、式3aで示される基を含み得、

【化4】

式3a

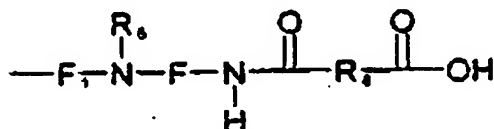


(ここで、 R_0 は、H、Mまたはトリアルキルシロキシであり、Mは、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム塩から選ばれるカチオンである)
 F_1 は、1～12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、
 F は、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンである)；

(b) 約1当量の環式無水物反応体を用いた場合に、式4で示される一般構造の基

【化5】

式4



(ここで、

R_0 は、置換もしくは非置換の、分枝もしくは非分枝のアルキレン基、

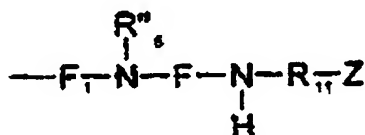
R_2 は、水素または低級アルキル、

F_1 および F は、上に定義した通り)；

(c) 約1当量の共役オレフィン酸を用いた場合に、式5の一般構造の基：

【化6】

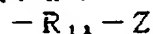
式5



(ここで、

R'' は、水素、低級アルキル、または式5aで示される基であり、ただし1当量を超える共役オレフィン酸を式1を含有する反応混合物に仕込んだ場合、 R'' は式5aで示される基である；

式5a：



(ここで、

R_{11} は、エチレンまたは置換エチレンであり；

Z は、 $\text{---CO}_2\text{H}$ であり；

F および F_1 は、上に定義した通りである)から選ばれる)で示される増粘されたゲル状コンシステンシーのイオン架橋組成物成分を含む双性イオン性シロキサンポリマー組成物を包含するイオン架橋ポリシロキサン組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

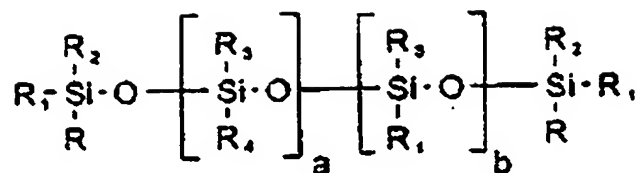
発明の簡潔な概要

我々の発明は、(A)一般式(式1)：

式1

【化7】

式1



(ここで、

R は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキルまたは $-\text{OR}$ 。(ここで、 R_2 は、水素またはアルキル)から選ばれ、

R_1 は、同一または異なり、 R 、 R_2 、および式 $-\text{F}_1-\text{NR}$ 、 $-\text{F}-\text{NH}_2$ のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つの R_1 基は、ジアミノ含有基であり、 F_1 は、1~12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 F は、1~10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、 R_2 は、水素または低級アルキルであり、

R_2 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、 OR 。(ここで、 R_2 は、水素またはアルキル)、アリールおよびオレフィン(ビニル)から選ばれ、

R_3 および R_4 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリーレン、アラキルもしくはアルケニルであり、

a は、0から10、000までの整数であり、

b は、10から10、000までの整数であり、ただしペンダント R_1 基がジアミノ含有基であるとき、 a は0であり得るか、または a および b は、少なくとも1:1ないし約200:1の $a:b$ の比で存在する)で示されるジアミノ含有ポリシロキサンを(B)イタコン酸および/またはそのトリアルキルシリルエステル誘導体、置換もしくは非置換の環式酸無水物、アクリル酸もしくはそのエステルまたはビニルリン酸のような置換もしくは非置換の共役オレフィン酸およびそれらの混合物から選ばれる酸含有反応体と、高められた温度(好ましくは約25℃から約150℃まで)で反応させてカルボン酸並びに2級および/または3級アミノ基の双方を含有する増粘されたゲル状コンシステンシーのイオン架橋双性イオン性シロキサンポリマーを生成させることにより調製される増粘されたゲル状コンシステンシーの新規イオン架橋ポリシロキサン組成物に関する。任意的に、この反応は、(C)低分子量シリコン油または他の溶媒の存在下に行われ、これは、付加的に、シリコン油または他の溶媒をゲル状コンシステンシーまで増粘させる新規な方法を包含する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

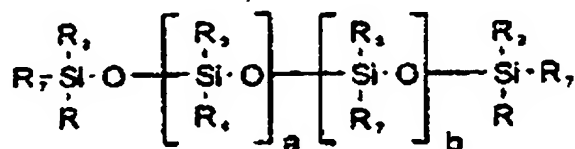
【補正の内容】

【0009】

本発明のイオン架橋ポリシロキサン組成物は、式2:

【化8】

式2



(ここで、

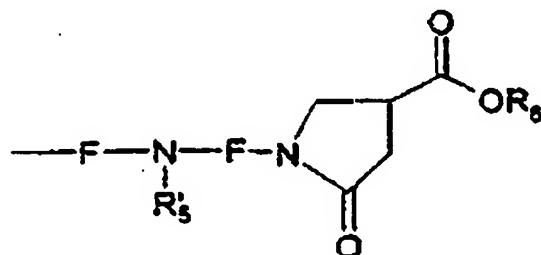
R 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 a および b は、上に定義した通り、

R_7 は、同一または異なり、 R_1 または下記 (a)、(b) もしくは (c) から選ばれた基から選ばれ、ただし、少なくとも 1 つの R_7 基は、

(a) 約 1 当量のイタコン酸もしくはそのエステルをジアミン基の 1 級アミンと反応させる場合に、式 3 で示される一般構造のピロリドン含有基：

【化 9】

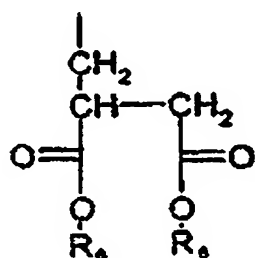
式 3



(ここで、 R_3 は、水素、低級アルキルまたは式 3 a で示される基であり、ただし、1 当量を超えるイタコン酸もしくはそのエステルが式 1 を含有する反応混合物に仕込まれたとき、 R_3 は、式 3 a で示される基を含み得、

【化 10】

式 3a

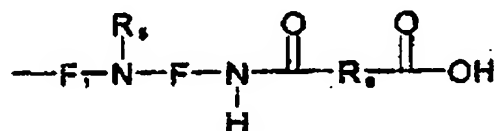


(ここで、 R_6 は、H、M またはトリアルキルシロキシであり、M は、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム塩から選ばれるカチオンである)
 F_1 および F は、上に定義した通り)；

(b) 約 1 当量の環式無水物反応体を用いた場合に、式 4 で示される一般構造の基：

【化 11】

式 4



(ここで、

R_6 は、置換もしくは非置換の、分枝もしくは非分枝のアルキレン基、

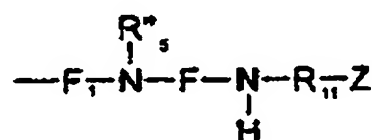
R_5 は、水素または低級アルキル、

F_1 および F は、上に定義した通り)；

(c) 約 1 当量の共役オレフィン酸を用いた場合に、式 5 の一般構造の基：

【化 12】

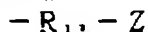
式 5



(ここで、

R⁺は、水素、低級アルキル、または式5 aで示される基であり、ただし1当量を超える共役オレフィン酸を式1を含有する反応混合物に仕込んだ場合、R⁺は式5 aで示される基である：

式5 a：



(ここで、

R₁₁は、エチレンまたは置換エチレンであり；

Zは、 $-\text{CO}_2\text{H}$ であり；

FおよびF₁は、上に定義した通りである)から選ばれる)で表される双性イオン性シロキサンポリマー組成物成分(以下、「アイオノマー」という)を含む。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

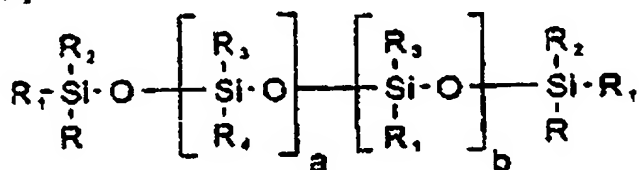
【補正の内容】

【0015】

本発明の新規イオン架橋ポリシロキサン組成物は、(A)一般式(式1)：

【化14】

式1



(ここで、

Rは、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキルまたは $-\text{OR}$ 。(ここで、R₉は、水素またはアルキル)から選ばれ、

R₁は、同一または異なり、R、R₂、および式 $-\text{F}_1-\text{NR}_5$ 、 $-\text{F}-\text{NH}_2$ のジアミノ含有基から選ばれ、ただし、少なくとも1つのR₁基は、ジアミノ含有基であり、F₁は、1~12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、Fは、1~10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、R₅は、水素または低級アルキルであり、

R₂は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、OR₉。(ここで、R₉は、水素またはアルキル)、アリールおよびオレフィン(ビニル)から選ばれ、

R₃およびR₄は、同一または異なり、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、キャップされまたはキャップされていないポリオキシアルキレン、アルカリーレン、アラキルもしくはアルケニルであり、

aは、0から10、000までの整数であり、

bは、10から10、000までの整数であり、ただしペンダントR₁基がジアミノ含有基であるとき、aは0であり得るか、またはaおよびbは、少なくとも1:1ないし約200:1のa:bの比で存在する)で示されるキャップされまたはキャップされていないジアミノ含有ポリシロキサンを(B)イタコン酸および/またはそのトリアルキルシリルエステル誘導体、置換もしくは非置換の環式酸無水物、置換もしくは非置換の共役オレフィン酸およびそれらの混合物のような酸含有反応体と、高められた温度、好ましくは約25℃から約150℃までの温度で、反応させてカルボン酸並びに2級および/または3級アミノ基の双方を含有するゲル状コンシステンシーのイオン架橋双性イオン性シロキサンポリマーを生成させることによって調製することができる。この反応は、低分子量シリコーン油または他の溶媒の存在下で行われ、これは、さらにシリコーン油または他の溶媒をゲル状コンシステンシーまで増粘させる新規な方法を包含する。

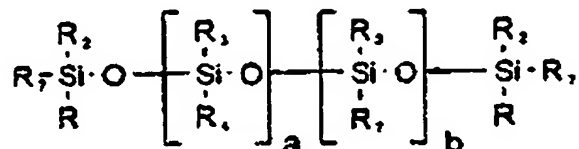
【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0016
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0016】

本発明のイオン架橋ポリシロキサン組成物は、式2：

【化15】

式2



(ここで、

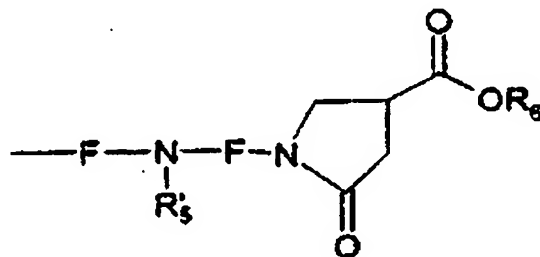
R、R2、aおよびbは、上に定義した通り；

R7は、同一または異なり、R1または下記(a)、(b)もしくは(c)から選ばれた基から選ばれ、ただし、少なくとも1つのR7基は、

(a) 約1当量のイタコン酸もしくはそのエステルをジアミン基の1級アミンと反応させる場合に、式3で示される一般構造のピロリドン含有基；

【化16】

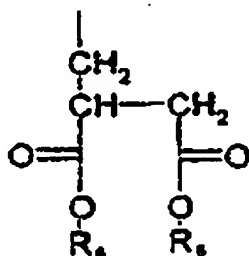
式3



(ここで、R'5は、水素、低級アルキルまたは式3aで示される基であり、ただし、1当量を超えるイタコン酸もしくはそのエステルが式1を含有する反応混合物に仕込まれたとき、R'5は、式3aで示される基を含み得、

【化17】

式3a



(ここで、

R6は、H、Mまたはトリアルキルシロキシであり、Mは、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム塩から選ばれるカチオンであり、

F1は、1～12個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンであり、

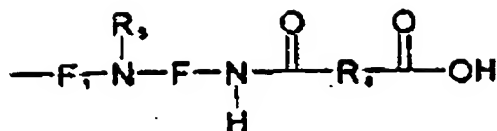
Fは、1～10個の炭素原子を有する線状または分枝アルキレンである)；

(b) 約1当量の環式無水物反応体を用いた場合に、式4で示される一般構造の基

：

【化18】

式4



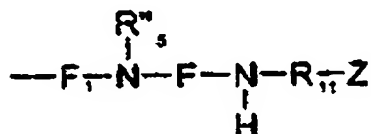
(ここで、

R₁は、置換もしくは非置換の、分枝もしくは非分枝のアルキレン基、R₂は、水素または低級アルキル、F₁およびFは、上に定義した通り)；および

(c) 約1当量の共役オレフィン酸を用いた場合に、式5の一般構造の基：

【化19】

式5



(ここで、

R''は、水素、低級アルキル、または式5aで示される基であり、ただし1当量を超える共役オレフィン酸を式1を含有する反応混合物に仕込んだ場合、R''は式5aで示される基である；

式5a：



(ここで、

R₁₂は、エチレンまたは置換エチレンであり；Zは、−CO₂Hであり；

FおよびF₁は、上に定義した通りである)から選ばれる)で示される本発明のキャップされまたはキャップされていない双性イオン性シロキサンポリマー成分を含む。